

CONTENU

Chapitre I :

ANALYSE CONSTITUTIONNELLE : STRUCTURE DES MOLECULES ORGANIQUES

- Rappels de Cours.....02

Formule brute - détermination de la masse molaire d'un composé - Rappel sur les états d'hybridation de l'atome de carbone - Formule plane.

- Exercices Corrigés.....09

Chapitre II :

LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

- Rappels de Cours.....36

Nomenclature des hydrocarbures : les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures insaturés - Nomenclature des fonctions - Principales fonctions classées par ordre de priorité décroissante

- Exercices Corrigés.....43

Chapitre III :

RELATIONS DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE : ANALYSE CONFORMATIONNELLE ET CONFIGURATIONNELLE

- Rappels de Cours.....62

Modes de représentation des molécules : les représentations

spatiales, projection de Newman, projection de Fischer - Isomérie plane - Tautomérie - Isomérie conformationnelle et configurationnelle - Isomérie optique.

- Exercices Corrigés.....71

Chapitre IV :

REPARTITION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES ORGANIQUE : EFFETS INDUCTIFS ET EFFETS MESOMERES

- Rappels de Cours.....105

Les différents types de liaisons en chimie organique - Polarisation, moment dipolaire et polarisabilité des liaisons - Effet Inductif et effet Mésomère - Effet électronique global - Utilité et application des effets électroniques : comparaison de la force des acides et des bases.

- Exercices Corrigés.....115

Chapitre V :

CARACTERISTIQUE DE LA REACTION ORGANIQUE: SUBSTITUTION; ADDITION ET ELIMINATION

- Rappels de Cours.....134

Les Intermédiaires réactionnels : les carbocations, les carbanions et les radicaux libres - Classement des réactifs : réactifs nucléophiles et réactifs électrophiles - Réactions de substitution : substitution nucléophile (SN₁ et SN₂), substitution électrophile - Réactions d'addition - Réactions d'élimination (E₁ et E₂).

- Exercices Corrigés.....147

Chapitre I :

ANALYSE CONSTITUTIONNELLE :
STRUCTURE DES MOLECULES ORGANIQUES

Les différentes étapes nécessaires, pour la détermination de la structure d'un nouveau composé organique sont :

- a) la détermination de la nature des différents atomes constitutifs de la molécule : c'est l'analyse qualitative;
- b) la détermination des poids de ces différents éléments constitutifs : c'est l'analyse quantitative;
- c) la détermination de la masse molaire du composé, ce qui permet de trouver la formule brute réelle;
- d) la caractérisation des différents groupements fonctionnels présent dans la molécule : c'est l'analyse fonctionnelle. Cette dernière étape permet d'écrire la formule développée du composé.

1) Formule brute.

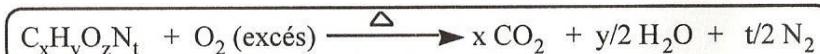
L'analyse quantitative permet de déterminer le nombre relatif des différents atomes, constitutifs du composé, les uns par rapport aux autres, à un facteur n près.

Par exemple 51,89% de carbone, 9,73% d'hydrogène et 38,38% de chlore en poids indique une formule brute $(C_4H_9Cl)_n$.

La valeur de "n" ne peut être déterminée qu'à partir de la masse molaire.

*** Détermination de la formule brute d'un composé organique.**

Au cours de la minéralisation d'un échantillon d'un composé organique tous les atomes de carbone sont transformés en dioxyde de carbone (CO_2), et tous les atomes d'hydrogène sont transformés en eau (H_2O) selon la réaction suivante :



Cette méthode permet de calculer le pourcentage de chaque élément constituant le composé organique, ainsi :

$$\begin{aligned} \% \text{C} &= \frac{12}{44} \cdot \frac{\text{Poids de CO}_2}{\text{Poids de l'échantillon}} \cdot 100 \\ \% \text{H} &= \frac{2}{18} \cdot \frac{\text{Poids de H}_2\text{O}}{\text{Poids de l'échantillon}} \cdot 100 \\ \% \text{N} &= \frac{28}{22,4} \cdot \frac{\text{Volume de N}_2 \text{ (en litre)}}{\text{Poids de l'échantillon}} \cdot 100 \\ \% \text{O} &= 100 - (\% \text{C} + \% \text{H} + \% \text{N} + \dots) \end{aligned}$$

La formule brute ne donne aucun renseignement sur la nature d'un composé organique. En effet, pour une formule brute donnée, il existe plusieurs arrangements possibles des éléments constitutifs de la molécule. Seule la formule développée, représentant l'enchaînement des atomes, permet de définir exactement sa structure.

Pour une molécule de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$ la loi de proportionnalité (loi de Proust) s'écrit :

$$\frac{12x}{\% \text{C}} = \frac{y}{\% \text{H}} = \frac{16z}{\% \text{O}} = \frac{14t}{\% \text{N}} = \frac{M}{100}$$

Si l'on connaît les pourcentages des différents éléments et la masse molaire du composé, cette équation permet de calculer les entiers x , y , z et t et donc de déterminer la formule brute du composé.

* Détermination de la masse molaire d'un composé.

La masse molaire d'un composé peut être déterminée de plusieurs façons : *cryométrie* :

Cette technique est basée sur la différence entre la température de solidification (congélation) d'un solvant pur et celle d'une solution diluée d'une substance (soluté) dans ce solvant. En effet, lors du refroidissement d'un solvant pur, les premiers cristaux de ce solvant apparaissent à une température T_0 ; la dissolution d'un soluté dans ce même solvant permet d'observer les premiers cristaux à une température $T < T_0$. La différence de température $\Delta T = T_0 - T$ est appelé abaissement cryométrique.

Raoult a montré que la masse molaire de la substance (soluté) dissoute dans un solvant donné est inversement proportionnelle à l'abaissement cryométrique ΔT (Relation de Raoult) :

$$M = K \cdot \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du solvant}} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

K : constante cryométrique (caractéristique du solvant).

- *densité en phase gazeuse*.

La densité en phase gazeuse d'une substance est le rapport de la masse d'un volume d'une mole de cette substance, soit sa masse molaire M , et la masse du même volume d'air dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1 \text{ atm.}$ et $T = 273 \text{ K}$), dans ces conditions $v = 22,4 \text{ l}$ et la masse d'une mole d'air est égale à 29 :

$$d = \frac{M}{29} \implies M = 29d$$

- *spectrométrie de masse* :

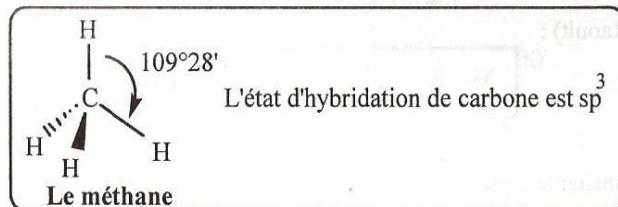
C'est une méthode de détermination de la masse molaire avec précision. Cependant, c'est une technique nécessitant des équipements très importants, basée sur l'ionisation de la molécule.

2) Rappel sur les états d'hybridation de l'atome de carbone.

L'atome de carbone donne lieu à trois types d'hybridation :

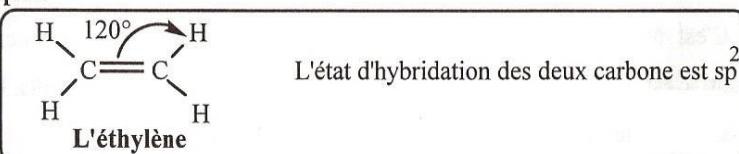
- dans le cas d'un carbone lié à quatre atomes, les orbitales atomiques utilisables sont dites hybridées sp^3 , elles correspondent à une géométrie réelle tétraédrique, leurs axes font entre eux un angle de $109^{\circ}28'$. Les orbitales hybrides sont obtenues par combinaison de l'orbitale 2s et des trois orbitales 2p (p_x , p_y et p_z). Ces orbitales hybrides sp^3 peuvent constituer des liaisons par recouvrement axial avec une orbitale s par exemple pour former la liaison C-H ou avec une autre orbitale sp^3 comme pour former une liaison C-C. Le recouvrement axial conduit à une liaison de type σ .

Exemple :



- dans le cas d'un carbone lié à trois atomes, on admet une hybridation sp^2 du carbone correspondant à une géométrie plane. Les trois orbitale sp^2 équivalentes sont obtenue par combinaison d'une orbitale 2s et deux orbitale 2p (p_x et p_y). Elles forment entre elles des angles de 120° . La quatrième orbitale non hybridée ($2p_z$) est perpendiculaire au plan des trois autres. Ce type d'hybridation est rencontré dans les molécules éthyléniques. Le carbone sp^2 conduit à la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π .

Exemple :



- en ce qui concerne les liaisons triples, on fait intervenir une hybridation sp (combinaison des orbitales 2s et 2p_x). Les deux orbitales sp , linéaires, forment entre elles un angle de 180° . Il reste alors deux orbitales p (p_x et p_z) non hybridées perpendiculaires entre elles et à l'axe des orbitales hybrides. Ce type d'hybridation est rencontrée dans les alcynes. Le carbone sp donne lieu à deux liaisons σ et deux liaisons π .

Exemple :



L'état d'hybridation des deux carbone est sp

L'acétylène

3) Formule plane : formule développée.

A Partir d'une formule brute donnée, on peut déterminer le nombre "i" d'insaturation ou de cycle que comporteront les molécules à écrire.

Pour une formule brute du type $C_xH_yO_zN_t$, "i" est donné par la relation :

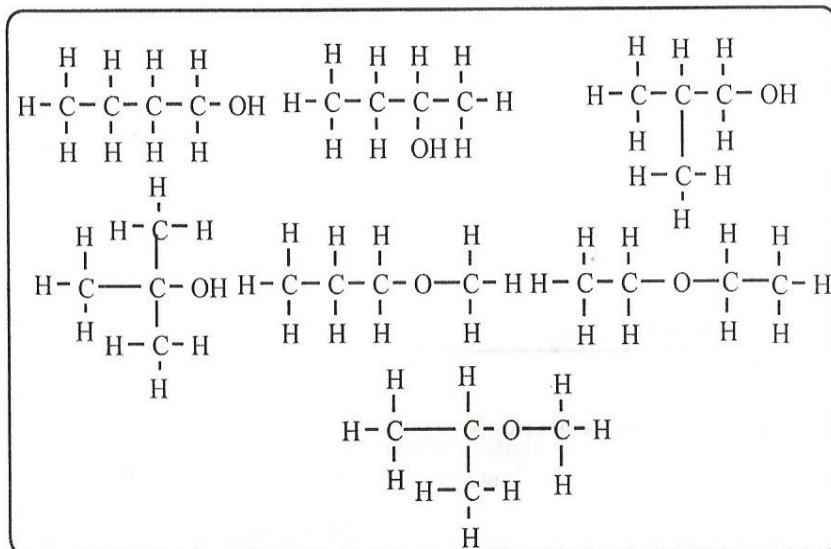
$$i = x - \frac{y}{2} + \frac{t}{2} + 1$$

Si la molécule contient d'autres atomes, on les comptera comme des hydrogènes s'ils sont monovalents, comme des oxygènes s'ils sont bivalents, et comme des azotes s'ils sont trivalents.

La formule plane d'une molécule organique est définie par une formule développée dans le plan de la feuille qui représente l'enchaînement des atomes les uns par rapport aux autres en respectant leurs valences respectives. La difficulté principale pour déterminer ce genre de formule est de ne pas oublier des formes isomères et de ne pas écrire plusieurs fois le même composé dans des positions différentes.

Exemple : C₄H₁₀O : i = 4 -(10/2) + 1 = 0

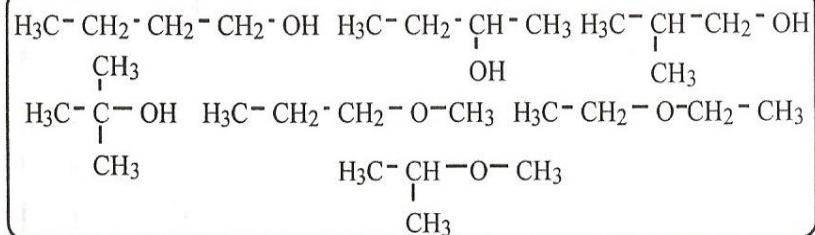
C₄H₁₀O peut s'écrire de différentes façons : soit comme un alcool, soit comme un éther-oxyde



Il existe une écriture plus simple où les liaisons carbone-hydrogène ne sont pas représentées. Seules sont écrites celles entre carbones ou entre carbone et un hétéroatome, il s'agit de la formule semi-développée plane.

Exemple

Les formules semi-développées planes pour C₄H₁₀O sont :

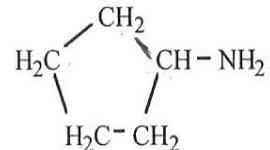


Remarque :

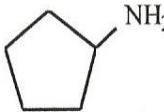
La représentation du squelette carboné des cycles se réduit à la ligne polygonale constituée par l'ensemble des liaisons carbone-carbone. Chacun des sommets de cette ligne représente un atome de carbone et les liaisons issues de ce carbone et non figurées sont des liaisons carbone-hydrogène. Les autres types de liaisons et les hétéroatomes sont explicitement indiqués. Cette représentation peut être étendue aux molécules acycliques.

Exemple :

H₃C—CH₂—CH₂—CH₃ est représenté par



est représenté par



Exercice n° 1

Soient les formules brutes suivantes : C₅H₁₂; C₃H₇NO et C₄H₉Br.

On réalise une combustion totale de 200 mg de chacun des composés ci-dessus.

a) Donner leur densité en phase gazeuse.

b) Quelles seraient les masses de dioxyde de carbone, d'eau et le volume d'azote obtenus après combustion?

c) Donner pour chaque composé les pourcentages des éléments qui le constituent.

Corrigé n° 1

a) La densité de la vapeur d'un composé de masse molaire M est donnée par la relation :

$$d = \frac{M}{29}$$

- pour C₅H₁₂: M = 72 g/mole $\Rightarrow d = 72/29 = 2,48$.

- pour C₃H₇NO : M = 73 g/mole $\Rightarrow d = 73/29 = 2,52$.

- pour C₄H₉Br : M = 136,9 g/mole $\Rightarrow d = 136,9/29 = 4,72$.

b) La combustion totale d'un composé de formule brute C_xH_yO_z et de masse molaire M, produit le dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O) selon la réaction ci-dessous:



Donc une mole de composé produit x mole de dioxyde de carbone et y/2 mole de l'eau. La règle de trois permet de calculer les masses de CO₂ et de H₂O produisent par une masse m_e de l'échantillon.

- Pour CO₂ :

$$\begin{array}{ccc} M & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & xM_{CO_2} \\ m_e & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & m_{CO_2} \end{array} \Rightarrow m_{CO_2} = x \cdot \frac{M_{CO_2}}{M} m_e$$

- Pour H₂O:

$$\begin{array}{ccc} M & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & y/2M_{H_2O} \\ m_e & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & m_{H_2O} \end{array} \Rightarrow m_{H_2O} = y \cdot \frac{M_{H_2O}}{2M} m_e$$

Application numérique :

$$M_{CO_2} = 44 \text{ g/mole}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mole}$$

- C₅H₁₂ : M = 72 g/mole; x = 5; y = 12 $\Rightarrow m_{CO_2} = 611,1 \text{ mg}$ et $m_{H_2O} = 300 \text{ mg}$.

- C₃H₇NO: M = 73 g/mole; x = 3; y = 7 $\Rightarrow m_{CO_2} = 361,6 \text{ mg}$ et $m_{H_2O} = 172,6 \text{ mg}$.

- C₄H₉Br: M = 136,9 g/mole; x = 4; y = 9 $\Rightarrow m_{CO_2} = 257,1 \text{ mg}$ et $m_{H_2O} = 118,3 \text{ mg}$.

b) Détermination du volume d'azote dans le cas de C₃H₇NO :

Dans une mole de C₃H₇NO il y a 1/2 mole de N₂. Pour n = 200 10⁻³/73 = 2,74 10⁻³ moles il y aura n/2 = 1,37 10⁻³ mole de N₂. Or une mole de N₂ occupe un volume de 22,4 10³ ml dans les conditions normales de pression et de température donc 1,37 10⁻³ moles occupera un volume de 1,37 10⁻³ . 22,4 10³ ml, soit 30,69 ml. Donc le volume d'azote est 30,69 ml.

c) Pourcentages des éléments constitutifs de chaque composé :

Le pourcentage d'un élément A est donné par la relation :

$$\%A = \frac{x M_A}{M} 100$$

x : nombre de mole de A contenu dans une mole du composé
M_A : masse molaire de A.
M : masse molaire du composé.

* C₅H₁₂ :

$$\%C = (5 \cdot 12/72) \cdot 100 = 83,3; \%H = (12/72) \cdot 100 = 16,6.$$

* C₃H₇NO :

$$\%C = (3 \cdot 12/73) \cdot 100 = 49,3; \%H = (7/73) \cdot 100 = 9,6;$$

$$\%N = (14/73) \cdot 100 = 19,2; \%O = (16/73) \cdot 100 = 22$$

* C₄H₉Br :

$$\%C = (4 \cdot 12/136,9) \cdot 100 = 35; \%H = (9/136,9) \cdot 100 = 6,6;$$

$$\%Br = (79,9/136,9) \cdot 100 = 58,4.$$

Exercice n° 2

Calculer le nombre d'insaturation dans les molécules de formule brute :

- a) C_nH_{2n+2} b) C_nH_{2n} c) C_nH_{2n-2} d) C_3H_4
 e) C_3H_3Cl f) C_3H_7N g) C_3H_4O .

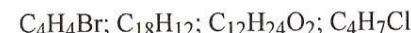
Corrigé n° 2

Le nombre d'insaturation (i) pour une formule brute générale de la forme $C_xH_yO_zN_t$ est donné par la relation : $i = x - (y/2) + (t/2) + 1$.

- a) L'application de la relation précédente nous donne pour C_nH_{2n+2} :
 $i = n - ((2n+2)/2) + 1 = 0$ Le composé est donc saturé. Ces carbures sont des alcanes.
- b) C_nH_{2n} : $i = n - (2n/2) + 1 = 1$. Le nombre d'insaturation est égal à 1. Les molécules correspondantes à C_nH_{2n} posséderont soit une double liaison (alcènes), soit un cycle (cyclanes).
- c) C_nH_{2n-2} : $i = n - ((2n-2)/2) + 1 = 2$. Le nombre d'insaturation est égal à 2. Les molécules correspondantes auront donc soit une triple liaison (alcynes), soit deux doubles liaisons (alcènes), soit un cycle et une double liaison ce sont des cyclènes.
- d) C_3H_4 : $i = 3 - (4/2) + 1 = 2$, le composé aura soit deux doubles liaisons, soit une triple liaison, soit un cycle et une double liaison (trois atomes de carbone étant, bien sûr, insuffisants pour construire deux cycles).
- e) C_3H_3Cl : $i = 3 - (4/2) + 1 = 2$: même raisonnement que (d). On remarque que le chlore se comporte comme un hydrogène lors de calcul du nombre d'insaturation. En règle générale tous les éléments monovalents sont comptés comme des hydrogènes lors de la détermination de i.
- g) C_3H_7N : $i = 3 - (7/2) + (1/2) + 1 = 1$: une double liaison ou un cycle.
- f) C_3H_4O : $i = 3 - (4/2) + 1 = 2$: idem que (d). On constate que l'introduction d'un oxygène dans la formule brute C_3H_4 ne modifie pas le nombre d'insaturation. En général, les éléments divalents n'interviennent pas dans le calcul du nombre d'insaturation.

Exercice n° 3

Indiquer si les formules brutes ci-dessous sont à priori possibles ou impossibles :



Corrigé n° 3

Pour savoir si une formule brute est possible ou non, on doit toujours vérifier que la formule trouvée est compatible avec la composition du composé, ainsi :

- le nombre d'atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure est toujours pair :

alcanes : C_nH_{2n+2} ou C_nH_{2n} (cyclanes);

alcènes : C_nH_{2n} (une double liaison);

alcynes : C_nH_{2n-2} (une triple liaison).

La demi différence entre le nombre d'hydrogène d'un hydrocarbure à n carbone et $2n+2$ donne le nombre d'insaturation (double liaison ou cycle) de cet hydrocarbure; C_nH_{2n-2} a 2 insaturation : 2 doubles liaisons ou une triple liaison, ou une double liaison et un cycle, ou 2 cycles.

- l'introduction d'un oxygène hybridé sp^3 ne modifie pas la parité de l'hydrogène: Alcools saturés $C_nH_{2n+2}O$; éthers oxyde saturés $C_nH_{2n+2}O$.

- l'introduction d'un atome d'azote hybridé sp^3 ou d'un halogène modifie la parité de l'hydrogène : amines saturées $C_nH_{2n+3}N$; dérivés halogénés saturés $C_nH_{2n+1}X$

Dans le cas de notre exercice :

C_4H_8Br impossible : Br remplace un hydrogène, l'alcane correspondant serait C_4H_9 qui n'existe pas, le nombre des atomes d'hydrogène étant toujours pair dans un hydrocarbure.

$C_{18}H_{12}$ possible : de la forme C_nH_{2n-24} ;

$C_{12}H_{24}O_2$ possible : de la forme $C_nH_{2n}O_2$;

$C_4H_7Cl_2$ impossible : de la forme C_4H_9 (le nombre d'hydrogène est impair)

Exercice n° 4

L'analyse quantitative d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène permet d'avoir les pourcentages suivants :

C : 52,2%; H : 13,0%; O : 34,8%

- a) Quelle est sa formule brute; sachant que sa masse moléculaire est égale à 46g.
 b) Proposer une formule semi-développée de ce composé.

Corrigé n° 4

a) Le composé organique ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On pose sa formule brute sous la forme $C_xH_yO_z$ (x, y et z sont des entiers à déterminer).

La relation de proportionnalité entre la composition moléculaire et la composition centésimale permet d'écrire :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100} \implies x = \frac{\%C}{100} \frac{M}{12}; y = \frac{\%H}{100} M; z = \frac{\%O}{100} \frac{M}{16}.$$

Application numérique :

$$x = \frac{52,2}{100} \frac{46}{12} = 2; y = \frac{13}{100} 46 = 6; z = \frac{34,8}{100} \frac{46}{16} = 1.$$

La formule brute est donc C_2H_6O .

b) Lors de la recherche des formules développées ou semi-développées, on commence par la détermination du nombre i d'insaturation ou de cycles (degré d'insaturation) que comporteront les molécules à écrire. Pour une formule brute de type $C_xH_yO_zN_t$, i est donné par la relation :

$$i = x - \frac{y}{2} + \frac{t}{2} + 1$$

L'application de la relation ci-dessus nous donne pour C_2H_6O i est égal à zéro, ce qui veut dire que le composé est saturé, on écrira un alcool et un éther.



Exercice n° 5

L'analyse quantitative d'un composé organique indique la présence exclusive du carbone, d'hydrogène et d'oxygène. La combustion de 300 mg de ce composé donne 455 mg de dioxyde de carbone et 93 mg d'eau. Une mesure de sa masse molaire donne une valeur voisine de 116 g/mole. D'autre part l'étude de sa réactivité chimique montre qu'il présente un caractère acide et 8,5 ml de soude N/10 sont nécessaires pour neutraliser une solution aqueuse de 49 mg de ce composé. Quelle est sa structure.

Corrigé n° 5

Le composé ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène : on pose la formule brute générale $C_xH_yO_z$ (x, y et z sont des entiers à déterminer).

données : masse de l'échantillon : $m_e = 300$ mg

masse de dioxyde de carbone $m_{CO_2} = 445$ mg

masse de l'eau $m_{H_2O} = 93$ mg

masse molaire $M = 116$

D'après la loi de Proust on a :

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{M}{m_e}$$

Avec : m_C : masse de carbone; m_H : masse d'hydrogène; m_O : masse d'oxygène contenues dans m_e .

D'où:

$$x = \frac{m_e}{m_C} \frac{M}{12}; y = \frac{m_e}{m_H} M; z = \frac{m_e}{m_O} \frac{M}{16}$$

* Détermination de m_C , m_H et m_O

- masse de carbone m_C :

Le CO_2 provient de la réaction :



D'après cette réaction une mole de carbone produit une mole de CO_2 c'est-à-dire que 12g de carbone donne 44 g de CO_2 . Une masse m_C de carbone conduira à une masse de dioxyde de carbone m_{CO_2} .

d'où la masse du carbone contenu dans la masse m_e est :

$$m_C = \frac{12}{44} m_{\text{CO}_2}$$

- masse de l'hydrogène m_H .

La formation de l'eau est assuré par la réaction :



D'après cette réaction une mole de dihydrogène produit une mole d'eau donc 2 g d' H_2 produira 18 g d' H_2O . Une masse m_H d'hydrogène produira $m_{\text{H}_2\text{O}}$ d'où la masse de l'hydrogène contenu dans la masse m_e de l'échantillon est :

$$m_H = \frac{2}{18} m_{\text{H}_2\text{O}}$$

- masse d'oxygène m_O .

cette masse peut être calculer à partir de la relation suivante :

$$m_e = m_C + m_H + m_O \implies m_O = m_e - (m_C + m_H)$$

Application numérique :

$$m_C = 124,1 \text{ mg} ; m_H = 10,3 \text{ mg} ; m_O = 165,6 \text{ mg}$$

$$x = \frac{124,1}{300} \frac{116}{12} = 3,99 = 4$$

$$y = \frac{10,3}{300} \frac{116}{16} = 3,98 = 4$$

$$z = \frac{165,6}{300} \frac{116}{16} = 4$$

La formule brute est donc $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

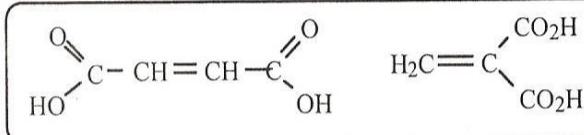
* Détermination du nombre d'équivalent de l'acide :

L'énoncé suggère que le composé est un acide, d'où la nécessité de la détermination de son nombre d'équivalent. 8,5 ml de NaOH (N/10) neutralise une solution aqueuse de 49 mg du composé. A l'équivalence on a :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} = P_A \frac{m_A}{M_A} \implies P_A = \frac{M_A N_B V_B}{m_A 1000}$$

Application numérique :

$P_A = 2 \implies$ Le composé est un diacide. En plus le degré d'insaturation $i = 3$, donc deux insaturations correspondent aux deux fonctions acide et la troisième ne peut être qu'une double liaison carbone-carbone. D'où les structures possibles de notre acide :



Exercice n° 6

L'analyse élémentaire d'un produit organique donne les résultats suivants :

$$\% \text{C} = 87,5 \quad \% \text{H} = 12,5$$

a) Quelle est sa formule brute?

b) Peut-on déterminer sans ambiguïté sa structure exacte sachant qu'il présente un squelette symétrique constitué de deux cycles?

Corrigé n° 6

a) Détermination de la formule brute :

Le composé ne contient que du carbone et de l'hydrogène, on pose alors sa formule brute générale sous la forme C_xH_y .

La relation de proportionnalité entre la composition moléculaire et la composition centésimale permet d'écrire :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} \implies y = 12 \frac{\%H}{\%C} x \implies y = \frac{12}{7} x$$

Pour que y soit entier il faut que x soit un multiple de 7 $\implies x = 7n$ et $y = 12n$ (n est un entier naturel).

La formule brute est: $(C_7H_{12})_n$.

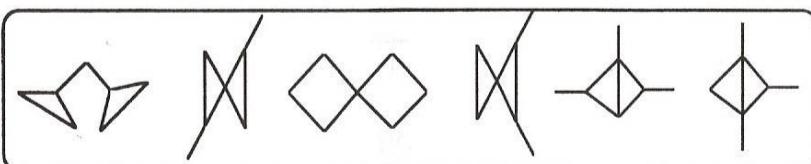
b) Détermination de structure :

Le composé présente un squelette constitué de deux cycles donc son degré d'insaturation est égal à 2.

$$\text{or } i = 7n - (12n/2) + 1 \implies n+1 = 2 \implies n = 1$$

La formule brute exacte du composé est : C_7H_{12} .

Les structures symétriques possibles constituées de deux cycles sont :



Exercice n° 7

Une solution aqueuse de 0,79 g d'un composé organique monobasique est totalement neutralisée par 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique deux fois normale (2N).

La combustion de 3,16 mg de ce même composé donne 8,8 mg de CO_2 et 1,8 mg d' H_2O .

a) Quelle est la masse molaire de ce composé?

b) Déterminer sa formule brute sachant qu'il ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

c) Donner la structure exacte de ce composé sachant qu'il comporte un cycle à six chaînons.

Corrigé n° 7

a) Détermination de la masse molaire :

La relation au point d'équivalence s'écrit :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} = P_B \frac{m_B}{M_B} \implies M_B = \frac{1000 P_B m_B}{N_A V_A}$$

$\left\{ \begin{array}{l} N_A, V_A : \text{normalité et volume de l'acide} \\ N_B, V_B : \text{normalité et volume de la base} \\ P_B : \text{nombre d'équivalent de la base} \\ m_B : \text{masse de la base} \\ M_B : \text{masse molaire de la base} \end{array} \right.$

Application numérique :

$P_B = 1$: composé monobasique; $m_B = 0,79$ g; $N_A = 2N$; $V_A = 5$ ml.

$$M_B = \frac{1000 \cdot 0,79}{2 \cdot 5} = 79 \text{ g}$$

b) Le composé ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote : on pose donc la formule brute générale $C_xH_yN_z$.

La combustion de $m_e = 3,16$ g de l'échantillon donne $m_{CO_2} = 8,8$ mg et $m_{H_2O} = 1,8$ mg; ce qui permet de calculer la masse du carbone m_c , de l'hydrogène m_H et de l'azote m_N à partir des relations suivantes :

$$m_c = \frac{12}{44} m_{CO_2}$$

$$m_H = \frac{2}{18} m_{H_2O}$$

$$m_N = m_e - (m_c + m_H)$$

Application numérique:

$$m_c = \frac{12}{44} \cdot 8,8 = 2,4 \text{ mg}$$

$$m_H = \frac{2}{18} \cdot 1,8 = 0,2 \text{ mg}$$

$$m_N = 3,6 - (2,4 + 0,2) = 1,0 \text{ mg}$$

La loi de Proust s'écrit :

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{14z}{m_N} = \frac{M}{m_e}$$

D'où :

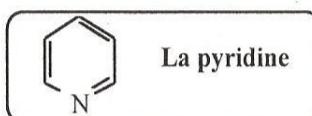
$$x = \frac{m_c}{m_e} \frac{M}{12}; y = \frac{m_H}{m_e} M; z = \frac{m_N}{m_e} \frac{M}{14}$$

Application numérique :

$$x = \frac{2,4}{3,16} \frac{79}{12} = 5; y = \frac{0,2}{3,16} \frac{79}{12} = 5; z = \frac{1}{3,16} \frac{79}{14} = 1$$

La formule brute du composé est C_5H_5N .

c) Le degré d'insaturation pour C_5H_5N est : $i = 4$; le composé est composé d'un cycle à six chaînons ==> la structure exacte est :

Exercice n° 8

L'analyse quantitative d'un composé A donne les résultats suivants : carbone 48,65%; hydrogène 8,10% et oxygène 43,24%

A est un gaz dont 0,24g occupent dans les conditions normales de pression et de température un volume de 72,65 ml.

- Quelle est la formule brute expérimentale la plus petite de ce composé.
- Quelle est sa formule brute réelle.

Corrigé n° 8

a) La somme des pourcentages des différents éléments constitutifs du composé A est 100%, donc le composé ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; on pose sa formule brute générale sous la forme $C_xH_yO_z$.

1^{ère} Méthode :

La relation de proportionnalité (loi de Proust) entre la composition moléculaire et la composition centésimale permet d'écrire:

$$\frac{12x}{48,65} = \frac{y}{8,10} = \frac{16z}{43,24}$$

En posant arbitrairement $z = 1$, il vient : $x = 1,5$; $y = 3$. En multipliant tous les coefficients par 2 pour obtenir des nombres entiers, on a la formule brute expérimentale ($C_3H_6O_2$)_n.

2^{ème} Méthode :

On commence par diviser chaque pourcentage par la masse d'un atome gramme de l'élément correspondant

$$*\text{Pour le carbone} : \frac{48,65}{12} = 4,05 \text{ atomes-grammes}$$

$$*\text{Pour l'hydrogène} : \frac{8,10}{1} = 8,1 \text{ atomes-grammes}$$

$$*\text{Pour l'oxygène} : \frac{43,24}{16} = 2,7 \text{ atomes-grammes}$$

On divise chaque résultat par le plus petit d'entre eux, soit ici 2,7.

$$*\text{carbone} : \frac{4,05}{2,7} = 1,5$$

$$*\text{hydrogène} : \frac{8,1}{2,7} = 3$$

$$*\text{oxygène} : \frac{2,7}{2,7} = 1$$

Puisque le nombre d'atomes de carbone ne peut être qu'un nombre entier, on multiplie par 2 tous les chiffres, d'où la formule brute générale : $(C_3H_6O_2)_n$ (n est un entier naturel).

b) Pour déterminer la formule brute réelle de A, il faut calculer sa masse molaire.

***calcul de la masse molaire de A :**

D'après l'énoncé de l'exercice 0,24 g de A occupe dans les conditions normales 72,65 ml, or une mole (soit une masse est égale à la masse molaire: M) d'un gaz occupe, dans les mêmes conditions, un volume de $22,4 \cdot 10^3$ ml d'où la règle de trois :

$$M \longrightarrow 22,4 \cdot 10^3 \text{ ml}$$

$$0,24 \text{ g} \longrightarrow 72,65 \text{ ml}$$

$$\longrightarrow M = 22,4 \cdot 10^3 \cdot 0,24 / 72,65 = 74 \text{ g / mole.}$$

La masse molaire de A permet de déterminer le nombre n. En effet, pour $(C_3H_6O_2)_n$: $M = (3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 16) \cdot n = 74 n \implies n = M/74 = 1$

D'où la formule brute réelle du composé A : $C_3H_6O_2$

Exercice n° 9

L'analyse élémentaire de 0,6 g d'un composé organique X ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et du chlore a donné les résultats ci-dessous :

- masse de CO_2 : 1,015 g;
- masse d' H_2O : 0,48 g.

Un échantillon de X pesant 0,2 g dissout dans 20 g d'acide acétique ($K = 3900 \text{ d}^\circ \cdot \text{g}$) provoque un abaissement cryoscopique de $0,49 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Quelle est la masse molaire de X?

b) Quelle est la formule brute de X?

Corrigé n° 9

a) Détermination de la masse molaire :

La loi de Raoult s'écrit :

$$M = K \frac{\text{Poids de l'échantillon}}{\text{Poids du solvant}} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

K : constante cryoscopique du solvant (égale à $3900 \text{ d}^\circ \cdot \text{g}$ pour l'acide acétique).

ΔT : abaissement de la température de congélation (égale à $0,49 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas de l'exercice).

M : masse molaire de l'échantillon.

Application numérique :

$$M = 3900 \frac{0,2}{20} \cdot \frac{1}{0,49} = 79,6 \text{ g/mole}$$

b) Détermination de la formule brute de X :

On pose la formule brute de X sous la forme $C_xH_yCl_z$. Commencer à calculer le poids de chaque élément constitutif de X :

$$m_c = \frac{12}{44} m_{CO_2} = \frac{12}{44} 1,015 = 0,276 \text{ g}$$

$$m_H = \frac{2}{18} m_{H_2O} = \frac{2}{18} 0,48 = 0,053 \text{ g}$$

$$m_{Cl} = m_e - (m_c + m_H) = 0,271 \text{ g}$$

d'après la loi de Proust on a :

$$\frac{12x}{m_c} = \frac{y}{m_H} = \frac{35,5z}{m_{Cl}} = \frac{M}{m_e}$$

D'où :

$$x = \frac{m_c}{m_e} \frac{M}{12}; y = \frac{m_H}{m_e} M; z = \frac{m_{Cl}}{m_e} \frac{M}{35,5}$$

Application numérique :

$$x = \frac{0,276}{0,6} \frac{79,6}{12} = 3; y = \frac{0,053}{0,6} 79,6 = 7; z = \frac{0,271}{0,6} \frac{79,6}{35,5} = 1$$

La formule brute de X est : C_3H_7Cl .

Exercice n° 10

L'analyse élémentaire d'un composé B montre qu'il ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Sa composition centésimale est la suivante :

Exercice n° 12

440 mg d'un monoacide organique RCOOH (R : désignant un groupement alkyle) sont exactement et totalement neutralisés par 10 ml d'une solution de soude 0,5 N.

- Déterminer la masse molaire de cet acide.
- En déduire sa formule brute.
- Écrire une formule semi-développée possible pour cet acide.

Corrigé n° 12

- Détermination de la masse molaire :

A l'équivalence on a :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} = P_B \frac{m_B}{M_B} \implies M_B = \frac{1000}{N_B V_B} P_B m_B$$

Application numérique :

$$P_B = 1; m_B = 440 \text{ mg}; N_B = 0,5 \text{ N}; V_B = 10 \text{ ml}$$

$$M_B = \frac{1000}{0,5 \cdot 10} \cdot 1 \cdot 440 \cdot 10^{-3} = 88 \text{ g}$$

- La formule brute de l'acide est de la forme R-COOH, puisque "R" est un groupement alkyle cette formule peut s'écrire sous la forme $C_nH_{2n+1}COOH$ (n est un entier à déterminer). La masse molaire de notre composé est :

$$M = 12n + (2n + 1) + 1 + (2 \cdot 16) + 12 \implies M = 14n + 46 \implies n = (M - 46)/14$$

Application numérique :

$$M = 88 \text{ g} \implies n = (88 - 46)/14 = 42/14 = 3$$

La formule brute de notre monoacide est C_3H_7COOH .

- Les deux structures possibles sont :



l'acide butanoïque



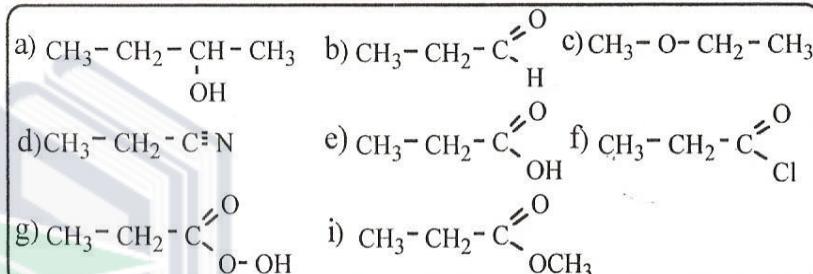
l'acide 3-méthylpropanoïque

Exercice n° 13

Développer les formules ci-dessous en respectant la valence de chaque élément :

- | | | |
|-----------------------|---------------------|------------------|
| a) $CH_3CH_2CHOHCH_3$ | b) CH_3CH_2CHO | c) $CH_3OC_2H_5$ |
| d) CH_3CH_2CN | e) $C_2H_5CO_2H$ | f) CH_3COCl |
| g) CH_3CO_3H | i) $C_2H_5CO_2CH_3$ | |

Corrigé n° 13



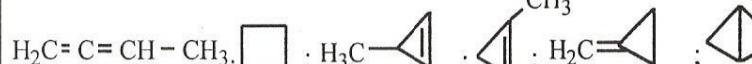
Exercice n° 14

Écrire toutes les formules semi-développées possibles correspondant aux formules brutes ci-dessous :

- C_4H_6
- C_3H_7N

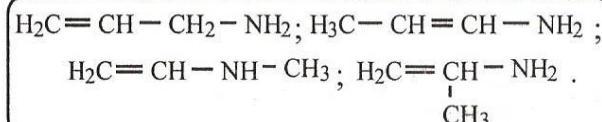
Corrigé n° 14

- Le degré d'insaturation pour C_4H_6 est $i = 2$. Les molécules correspondantes auront donc soit une triple liaison, soit deux doubles liaisons, soit un cycle et une double liaison, soit deux cycles. On aura donc les formules semi-développées possibles suivantes :

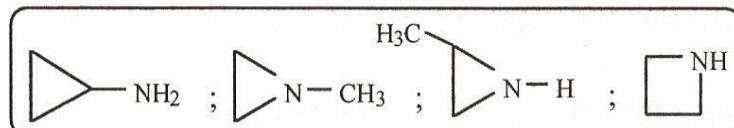


b) i = 1 pour C_3H_7N . Les formules peuvent correspondre soit à des amines éthyléniques, soit à des amines cycliques ou des imines.

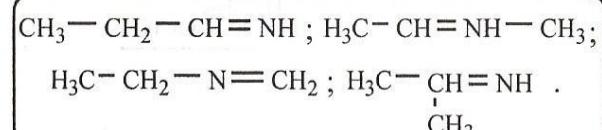
- Amines éthyléniques :



- Amines cycliques :



- Imines :



Exercice n° 15

- La leucine et l'isoleucine sont deux acides aminés isomères. L'analyse élémentaire quantitative de l'un d'eux a donné les résultats suivants :

$$\%C = 54,96 \quad \%H = 9,92 \quad \%N = 10,68$$

La détermination de la masse molaire de ces acides se fait par un dosage à l'aide d'une solution de soude $4,75 \cdot 10^{-2} M$.

Il faut 8 ml de cette solution de soude pour neutraliser exactement une solution préparée à partir de 50 mg de l'un de ces deux acides.

En déduire la formule brute de ces deux composés.

- Une étude structurale indique que la leucine et l'isoleucine possèdent tous les deux :

* une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire, toutes deux portées par le même carbone;

* un seul groupement $-CH_2-$;

* deux groupements méthyles portés par un même carbone dans la leucine et en position différente dans l'isoleucine.

Quelles sont les formules semi-développées de la leucine et de l'isoleucine?

Corrigé n° 15

a) Détermination de la formule brute de la leucine et de l'isoleucine ($C_xH_yO_zN_t$)

Les deux composés sont des acides aminés :

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N) = 24,44$$

* Calcul de la masse molaire :

La relation à l'équivalence est :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} = P_A \frac{m_A}{M_A} \implies M_A = \frac{1000}{N_B V_B} P_A m_A$$

Application numérique :

$P_A = 1$: les deux composés sont des monoacides.

$$N_B = 4,75 \cdot 10^{-2} \quad V_B = 8 \text{ ml} \quad m_A = 50 \text{ mg}$$

$$M_A = \frac{1000}{4,75 \cdot 10^{-2} \cdot 8} 50 \cdot 10^{-3} = 131,6 \text{ g}$$

La relation de proportionnalité entre la composition moléculaire et la composition centésimale permet d'écrire :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

D'où :

$$x = \frac{\%C}{100} \frac{M}{12}; y = \frac{\%H}{100} M; z = \frac{\%O}{100} \frac{M}{16}; t = \frac{\%N}{100} \frac{M}{14}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} x &= \frac{54,96}{100} \frac{131,6}{12} = 6; y = \frac{9,92}{100} 131,6 = 13; \\ z &= \frac{24,44}{100} \frac{131,6}{16} = 2; t = \frac{10,68}{100} \frac{131,6}{14} = 1 \end{aligned}$$

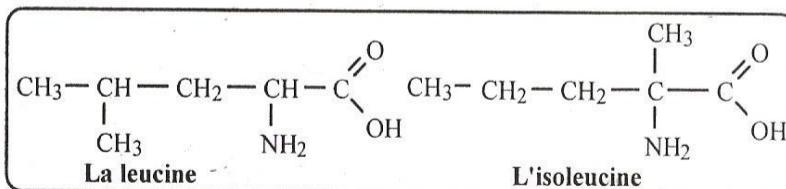
La formule brute générale des deux acides aminés est : $C_6H_{13}O_2N$

b) Détermination des formules semi-développées de la leucine et de l'isoleucine :

Le degré d'insaturation pour la formule brute $C_6H_{13}O_2N$ est :

$i = 6 - 13/2 + 1/2 + 1 = 1$: correspondant à la double liaison du groupement carbonyle de la fonction acide.

D'après l'étude structurale les formules semi-développées suivantes peuvent être proposées :



Exercice n° 16

Dans une expérience de microanalyse, 3,2 mg d'un composé organique A ne contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, ont fourni 5,28 mg de dioxyde de carbone et 2,16 mg d'eau. Dans une seconde opération de combustion un autre échantillon de 3,2 mg de A a fourni 0,448 ml d'azote mesuré dans les conditions normales.

a) Déterminer la composition centésimale de A.

b) Déterminer la formule brute de A. Sachant qu'une solution aqueuse de ce composé contenant 1,6 g du composé A pour 100 ml d'eau provoque un abaissement du point de congélation de $0,185^\circ\text{C}$, la constante cryométrique de l'eau est $K = 1850$.

Corrigé n° 16

a) Détermination de la composition centésimale.

L'analyse de carbone et de l'hydrogène donne 5,28 mg de dioxyde de carbone et 2,16 mg d'eau.

- une mole de CO_2 (soit 44 g) contient un atome-gramme de carbone soit 12 g de carbone. Une masse $m_{\text{CO}_2} = 5,28 \text{ mg}$ contient une masse m_{C} de carbone :

$$m_{\text{C}} = \frac{12}{44} \cdot m_{\text{CO}_2}$$

donc :

$$\% \text{C} = \frac{m_{\text{C}}}{m_e} \cdot 100 = \frac{12 \cdot m_{\text{CO}_2}}{44 \cdot m_e} \cdot 100$$

- une mole d'eau (18 g) contient deux atomes-grammes d'hydrogène soit 2 g d'hydrogène. Une masse $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,16 \text{ g}$ contient une masse m_{H} d'hydrogène :

$$m_{\text{H}} = \frac{2}{18} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}$$

donc :

$$\% \text{H} = \frac{m_{\text{H}}}{m_e} \cdot 100 = \frac{2 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{18 \cdot m_e} \cdot 100$$

- une mole d'azote moléculaire (28 g de N_2) occupe, dans les conditions normales, un volume de 22,4 l. La masse m_{N} d'un volume de $0,448 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ de N_2 est :

$$m_{\text{N}} = \frac{28 \cdot 0,448 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 0,56 \text{ mg}$$

donc :

$$\% \text{N} = \frac{m_{\text{N}}}{m_e} \cdot 100$$

Application numérique :

$$\% \text{C} = \frac{12 \cdot 5,28}{44 \cdot 3,2} \cdot 100 = 45 \quad \% \text{H} = \frac{2 \cdot 2,16}{18 \cdot 3,2} \cdot 100 = 7,5$$

$$\% \text{N} = \frac{0,56}{3,2} \cdot 100 = 17,5$$

- le pourcentage en oxygène :

$$\% \text{O} = 100 - (\% \text{C} + \% \text{H} + \% \text{N}).$$

Application numérique :

$$\% \text{O} = 100 - (45 + 7,5 + 17,5) = 30$$

b) Détermination de la formule brute.

La relation de proportionnalité entre la composition moléculaire et la composition centésimale permet d'écrire :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} \iff \frac{12x}{45} = \frac{y}{7,5} = \frac{14z}{17,5} = \frac{16t}{30}$$

En prenant arbitrairement $z = 1$, on trouve : $x = 3$; $y = 6$ et $t = 1,5$. En multipliant tous les coefficients par 2 pour obtenir des nombres entiers, on a la formule brute $(C_6H_{12}N_2O_3)_n$.

Pour déterminer la valeur de n , il est nécessaire de calculer la masse molaire M de A.

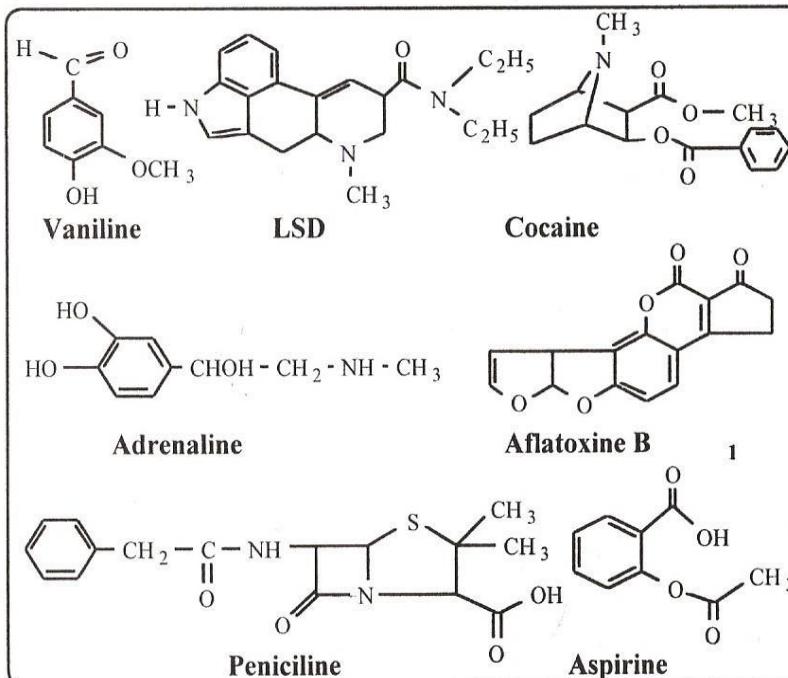
La loi de Raoult va nous permettre de calculer cette masse moléculaire (on trouve $M = 160\text{g}$). Or pour $(C_6H_{12}N_2O_3)_n$ la masse molaire est :

$$M = (6 \cdot 12 + 12 + 2 \cdot 14 + 3 \cdot 16) n = 160 \implies 160 n = 160 \text{ d'où } n = 1.$$

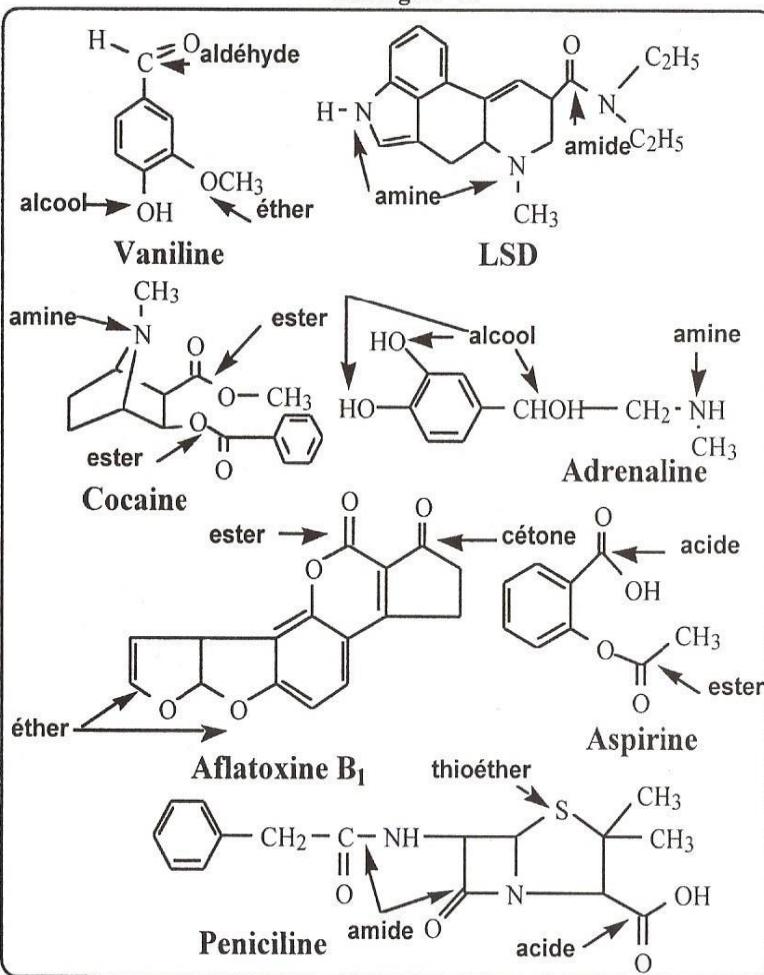
La formule brute exacte de A est $C_6H_{12}N_2O_3$

Exercice n° 17

Quelles fonctions sont présentes dans les composés suivants :



Corrigé n° 17



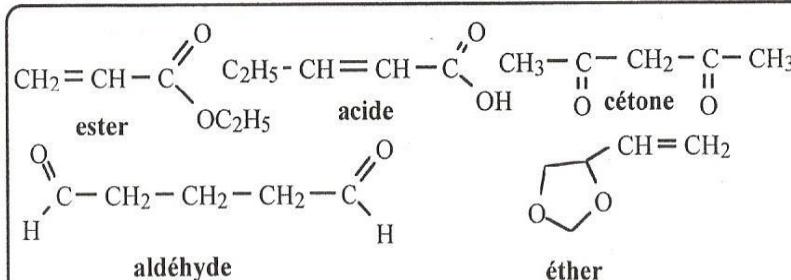
Exercice n° 18

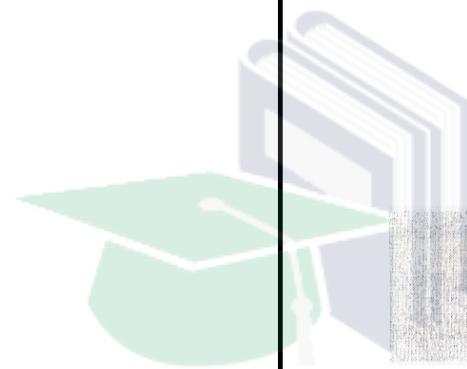
A partir de la formule brute C₅H₈O₂, écrire les formules semi-développées d'un ester, d'un acide, d'une cétone et d'un aldéhyde.

Ecrire également une structure sans fonction acide, sans ester, sans aldéhyde, sans cétone et sans alcool.

Corrigé n° 18

Le degré d'insaturation pour la formule brute C₅H₈O₂ est égal à 2.





CHAPITRE II
LA NOMENCLATURE EN CHIMIE
ORGANIQUE

exosup.com

Chapitre II :

LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

La nomenclature systématique est constituée par l'ensemble de règles mises au point par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (l'U. I. C. P. A.). Les seules traitées dans ce chapitre concerteront les hydrocarbures, les principales fonctions simples et quelques cas de composés polyfonctionnels.

Ainsi, le but visé, dans ce chapitre, est d'être capable :

- * de déterminer la chaîne principale d'un hydrocarbure, la nommer, identifier les groupes et leur attribuer des indices de positions correctes et enfin donner le nom du composé;
- * de savoir reconnaître les principaux groupements fonctionnels et de leur attribuer une dénomination exacte;
- * d'identifier dans les composés polyfonctionnels la fonction prioritaire, de désigner les autres fonctions par des préfixes et d'attribuer les indices de position.

Le nom systématique d'un composé est le nom obtenu à partir du nom fondamental (nom à partir duquel d'autres noms dérivent, exemples : propane, butane) et formé de syllabes de signification structurale précise, il peut éventuellement comporter des indices.

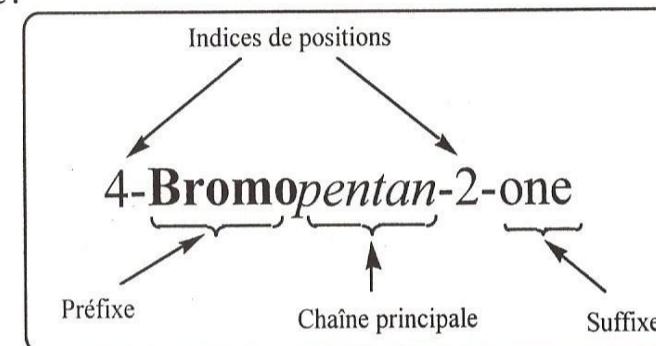
Le nom d'un composé organique est composé de trois parties :

- a) la chaîne principale : elle constitue la partie centrale et définit l'enchaînement de base qui est toujours associé à un nombre d'atomes de carbone bien défini;
- b) les préfixes : ils correspondent aux substituants (tout atome ou groupe d'atomes qui remplace l'hydrogène dans un composé fondamental) et aux fonctions non principales;

c) un suffixe : il est attribué à la fonction prioritaire (principale) ou groupement caractéristique dans un composé polyfonctionnel.

Il faut ajouter aussi un système de numérotation déterminant les indices de position des substituants et des groupements fonctionnels. Ces indices sont placés immédiatement devant le(s) substituant(s) ou le groupe caractéristique auxquels ils se rapportent et sont reliés par des tirets placés de part et d'autre (sauf l'indice en tête du nom qui ne possède qu'un tiret).

Exemple :



Remarque :

Lorsque un même substituant ou groupe caractéristique est présent plusieurs fois dans la molécule, il est nommé en indiquant :

- les indices de position successifs séparés par des virgules;
- un tiret après le dernier indice suivi du terme multiplicatif correspondant.

Exemple :

3,3,5-triméthylheptane-2,6-dione

I) Nomenclature des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. On distingue deux séries d'hydrocarbures selon leurs structures électroniques : les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures insaturés.

a- Les hydrocarbures saturés

Ils peuvent être linéaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques. Ils ont pour nom générique **ALCANES**.

Les quatre premiers hydrocarbures linéaires acycliques saturés conservent les noms consacrés par l'usage : méthane (un seul carbone), éthane (deux C), propane (trois C) et butane (quatre C). Les noms des hydrocarbures homologues supérieurs se composent d'un préfixe numérique qui indique le nombre d'atomes de carbone et d'un suffixe "ANE". Ces hydrocarbures linéaires acycliques saturés constituent des composés fondamentaux.

Exemple :

5 atomes du Carbone : **Pentane**, 8 atomes du carbone : **Octane**

Remarque :

Si la chaîne est cyclique, on fait précéder le nom de la chaîne principale par le préfixe : **cyclo**.



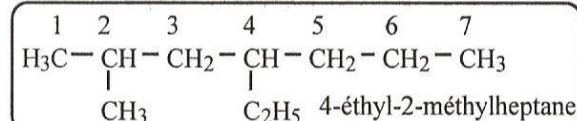
Par ailleurs, pour nommer un hydrocarbure saturé acyclique ramifié comportant une ou plusieurs chaînes latérales :

- on détermine la plus longue chaîne carbonée linéaire présente dans la formule à laquelle correspondent les préfixes :

1 C : méth	2 C : éth	3 C : prop	4 C : but	5 C : pent
6 C : hex	7 C : hept	8 C : Oct	9 C : non	10 C : déc
11 C : undéc	12 C : dodéc			

Cette chaîne représente le composé fondamental, ou hydrocarbure de base ou encore chaîne principale.

- les substituants, ou les chaînes latérales, non pris en compte dans la chaîne principale sont nommées comme préfixe (avec élision de la voyelle "e");
- la chaîne principale est numérotée d'un bout à l'autre de sorte que l'ensemble des indices des carbones portant les substituants soit le plus bas possible.

Exemple :**Remarque :**

- Le nom d'un substituant (radical) est obtenu par remplacement de la terminaison "ane" de l'alcane ayant le même nombre de carbone par "yle" (exemple : H₃C- : méthyle).

- Les différents substituants alkyles sont énoncés dans l'ordre alphabétique.
- La présence de plusieurs groupes alkyles identiques non substitués est indiquée par les préfixes multiplicatifs di, tri, tétra, penta ...etc. Ces termes multiplicatifs ne modifient pas l'ordre alphabétique.

b- Les hydrocarbures insaturés

Ils ont pour nom générique **ALCENES** lorsque l'insaturation est une double liaison et **ALCYNES** dans le cas d'une triple liaison.

La position de l'insaturation (double ou triple liaison) est mentionnée par l'indice du premier atome de carbone insaturé rencontré dans le sens de la numérotation de la chaîne. Cette numérotation est faite de manière à attribuer à cette insaturation l'indice le plus faible.

Lorsque l'hydrocarbure insaturé acyclique est ramifié son nom est obtenu en choisissant comme chaîne principale la plus longue chaîne contenant la liaison multiple. Cette dernière sera affectée de l'indice le plus bas possible indépendamment des substituants indiqués en préfixe.

L'existence de plusieurs insaturations dans un hydrocarbure acyclique se traduit par l'introduction, dans son nom, des termes multiplicatifs "di, tri, tétra, penta ...etc" et en remplaçant la terminaison "ANE" de l'alcane correspondant par :

adiène dans le cas de deux doubles liaisons;

atriène dans le cas de trois doubles liaisons;

atétraène dans le cas de quatre doubles liaisons;

adiyne dans le cas de deux triples liaisons;

atriyne dans le cas de trois triples liaisons...

La coexistence des doubles et des triples liaisons se traduit par le remplacement de la terminaison "ANE" de l'hydrocarbure saturé correspondant par :

ényne : s'il y a une double et une triple liaison;

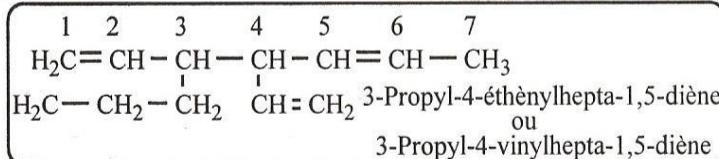
adiényne : s'il y a deux doubles et une triple liaisons;

adiènetriyne : s'il y a deux doubles et trois triples liaisons....etc

La numérotation de la chaîne carbonée est faite de sorte que la somme des indices des liaisons multiples soit la plus basse possible. S'il subsiste une possibilité de choix du sens de numérotation de la chaîne, on attribue aux doubles liaisons les indices les plus faibles.

Un hydrocarbure insaturé acyclique ramifié est considéré comme dérivant de l'hydrocarbure linéaire qui comporte le plus de liaisons multiples. La chaîne principale est donc la plus longue chaîne qui comporte le maximum de liaisons multiples.

Exemple :



II) Nomenclature des fonctions

Une fonction ou groupement fonctionnel ou encore groupement caractéristique est un atome ou groupe d'atomes introduit sur une chaîne carbonée.

Elle est généralement indiquée par un suffixe. La fonction comporte nécessairement un hétéroatome.

La nomination d'un composé fonctionnel débute par la détermination de sa chaîne principale qui doit contenir :

* le groupe fonctionnel;

* le maximum de liaison multiple;

* la chaîne carbonée la plus longue;

* un nombre maximal de substituants désignés par des préfixes.

La numérotation de la chaîne principale est effectuée de façon que le groupe fonctionnel ait l'indice le plus faible possible.

L'existence dans un composé de plusieurs fonctions identiques est indiquée par les termes multiplicatifs di, tri, tétra ...etc qui précède le suffixe attribué à cette fonction.

Par ailleurs, si ces fonctions sont différentes, l'une d'elles est prioritaire et sera indiquée par un suffixe et affectée de l'indice le plus faible. Les autres fonctions présentes, non prioritaire, sont désignées par des préfixes et sont classées par ordre alphabétique comme tout autre substituant.

Le tableau ci-dessous regroupe un certain nombre de principales fonctions classées par ordre de priorité décroissante.

Classe	Formule	Suffixe	Préfixe
Acides carboxyliques	$R-C(OH)=O$	OIQUE Acide alcanoïque	HO_2C- Carboxy $RCO-$ Alkylcarbonyl
Anhydrides d'acide	$R-C(O)O-C(R)O$		
Sel d'acide	$R-C(O)OM$	OATE Alcanoate de M	$R-C(O)-$ Acyloxy
Ester	$R-C(O)OR'$	OATE Alcanoate de M ou de R'	$R-O-C(O)-$ Alkyloxycarbonyl
Halogénures d'acyle	$R-C(X)=O$	OYLE Halogénure d'alcanoyle	$X-C(O)-$ Halogénoformyl
Amides	$R-C(NH_2)=O$	AMIDE Alcanamide	$R-C(NH_2)=O$ Alcanamido $H_2N-C(O)-$ Carbamoyle
Nitriles	$R-C\equiv N$	NITRILE Alcanenitrile	$N\equiv C-$ Cyano
Aldéhydes	$R-C(H)=O$	AL Alcanal	$H-C(O)-$ Formyl
Cétones	$R-C(R')=O$	ONE Alcanone	$O=C$ Oxo
Alcools (et phénols)	$R-OH$	OL Alcanol	$HO-$ Hydroxy $RO-$ Alkyloxy-Alcoxy
Thiols	$R-SH$	THIOL Alcanethiol	$HS-$ Mercapto $RS-$ Alkylthio
Sels des alcools	$R-OM$	OLATE Alcanoate de M	
Sels des thiols	$R-SM$	THIOLATE Alcanethiolate de M	
Amines	$R-NH_2$	AMINES Alkylamine	H_2N- Amino $N-$ Nitrilo $HN-$ Imino

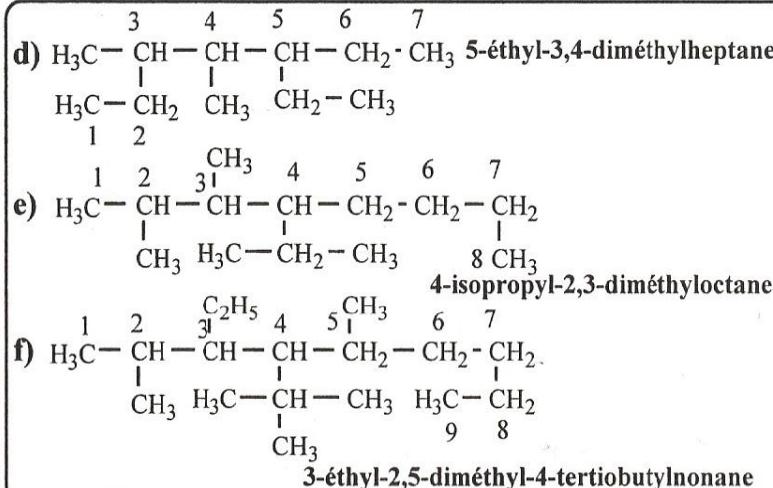
Exercice n° 1

Nommer les composés ci-dessous :

- a) $H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$
- b) $H_3C-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$
- c) $H_3C-CH_2-CH(CH_3-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$
- d) $H_3C-CH(CH_3-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$
- e) $H_3C-CH(CH_3-C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
- f) $H_3C-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Corrigé n° 1

- a) $H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ 4-éthyl-3-méthylheptane
- b) $H_3C-CH_2-CH(CH_3-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$ 3-éthyl-4-méthylhexane
- c) $H_3C-CH_2-CH(CH_3-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$ 4-éthyl-2,5-diméthylheptane

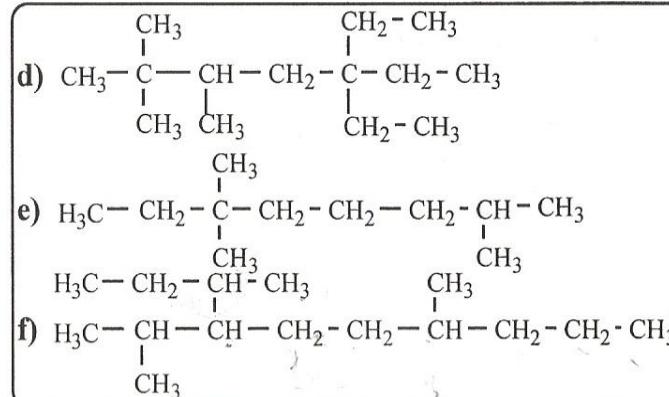
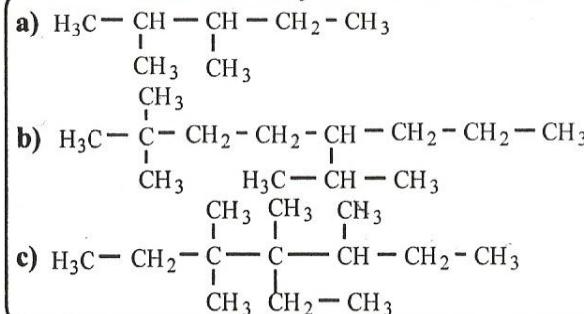


Exercice n° 2

Écrire les formules semi-développées des composés suivants:

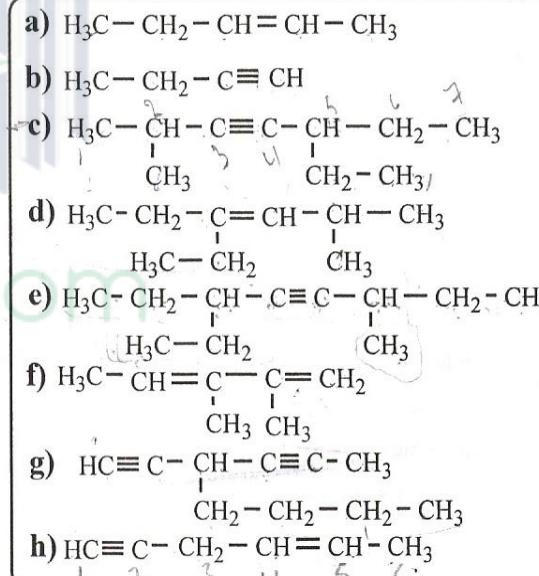
- a) 2,3-diméthylpentane
- b) 5-isopropyl-2,2-diméthyoctane
- c) 4-éthyl-3,3,4,5-tétraméthylheptane
- d) 5,5-diéthyl-2,2,3-triméthylheptane
- e) 3,3,7-triméthyoctane
- f) 3-isobutyl-4-propyl-2,6-diméthylnonane

Corrigé n° 2

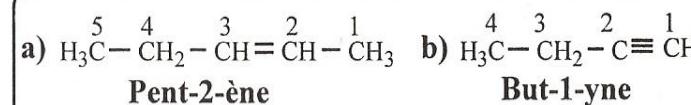


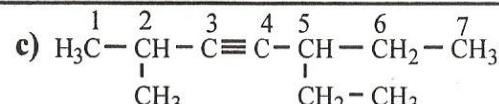
Exercice n° 3

En respectant les règles de nomenclature systématique, donner le nom de chacun des composés suivants :

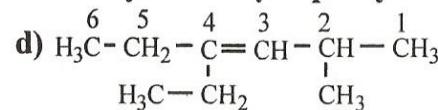


Corrigé n° 3

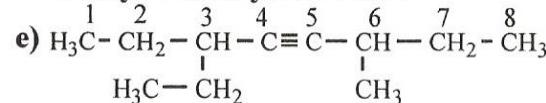




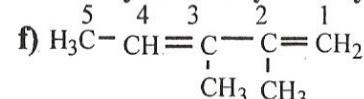
5-éthyl-2-méthylhept-3-yne



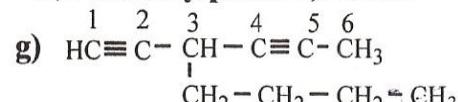
4-éthyl-2-méthylhex-3-ène



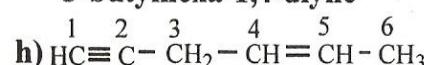
3-éthyl-6-méthyloct-4-yne



2,3-diméthylpenta-1,3-diène



3-butyhexa-1,4-diyne



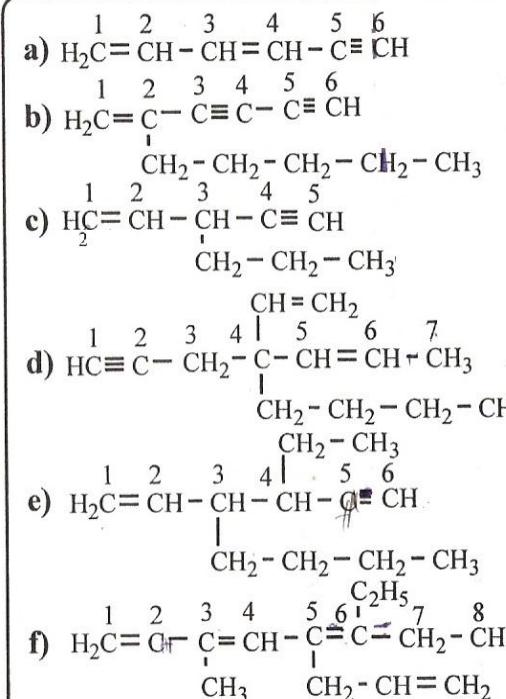
Hex-4-én-1-yne

Exercice n° 4

Donner les formules semi-développées des composés ci-dessous :

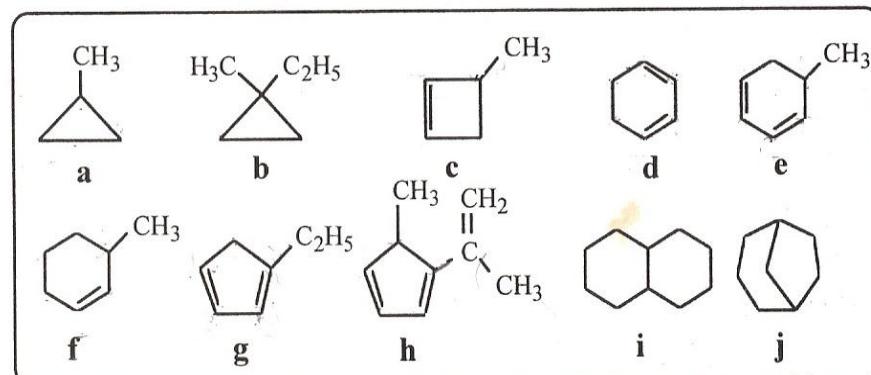
- a) Hexa-1,3-dién-5-yne
- b) 2-pentylhex-1-ène-3,5-diyne
- c) 3-propylpent-1-én-4-yne
- d) 4-buthyl-4-vinylhept-5-én-1-yne
- e) 3-buthyl-4-éthylhexa-1,5-diène
- f) 5-allyl-6-éthyl-3-méthylocta-1,3,6-triène

Corrigé n° 4



Exercice n° 5

Nommer les composés :

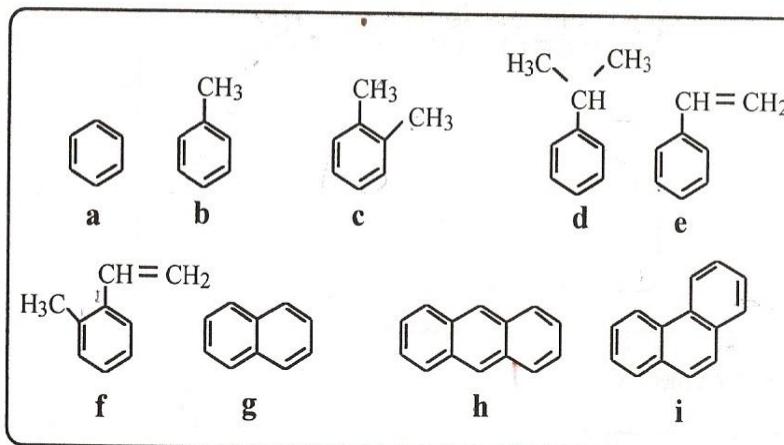


Corrigé n° 5

- | | |
|---|---------------------------------|
| a) méthylcyclopropane | b) 1-éthyl-1-méthylcyclopropane |
| c) 3-méthylcyclobut-1-ène | d) cyclohexa-1,3-diène |
| e) 5-méthylcyclohexa-1,3-diène | f) 3-méthylcyclohex-1-ène |
| g) 1-éthylcyclopenta-1,3-diène | |
| h) 1-(1-méthylvinyl)-5-méthylcyclopenta-1,3-diène | |
| i) [4, 4, 0] bicyclodécane | j) [3, 2, 1] bicyclooctane |

Exercice n° 6

Nommer les composés suivants dans le système I.U.P.A.C. :

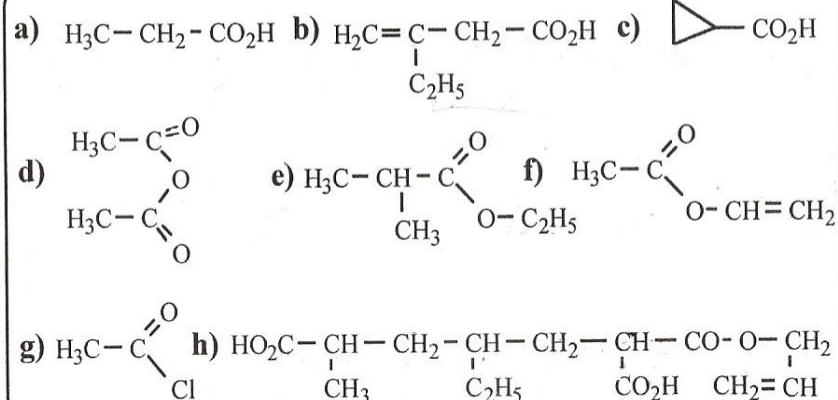


Corrigé n° 6

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| a) benzène | b) méthylbenzène (Toluène) |
| c) 1,2-diméthylbenzène (orthoxylène) | d) isopropylbenzène |
| e) vinylbenzène (styrène) | f) 1-méthyl-2-vinylbenzène |
| g) Naphtalène | h) Antracène |
| i) Phénanthrène | |

Exercice n° 7

Nommer les composés a-h ci-dessous :



Corrigé n° 7

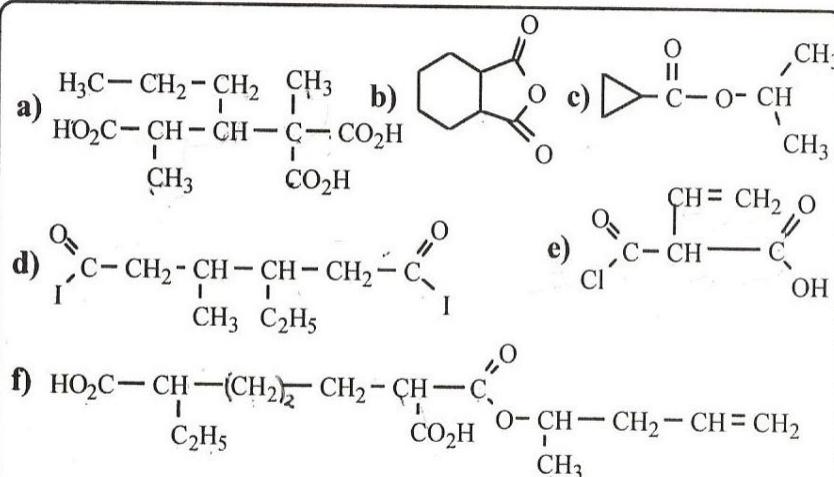
- | | |
|--|-------------------------------|
| a) Acide propanoïque | b) Acide 3-éthylbut-3-énoïque |
| c) Acide cyclopropanecarboxylique | |
| d) Anhydride méthane carboxylique (Anhydride acétique) | |
| e) 2-méthylpropanoate d'éthyle | |
| f) éthanoate de vinyle (acétate de vinyle) | |
| g) chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle) | |
| h) Acide 2-(allyloxycarbonyl)-4-éthyl-6-méthylheptanedioïque | |

Exercice n° 8

Donner les formules semi-développées des composés :

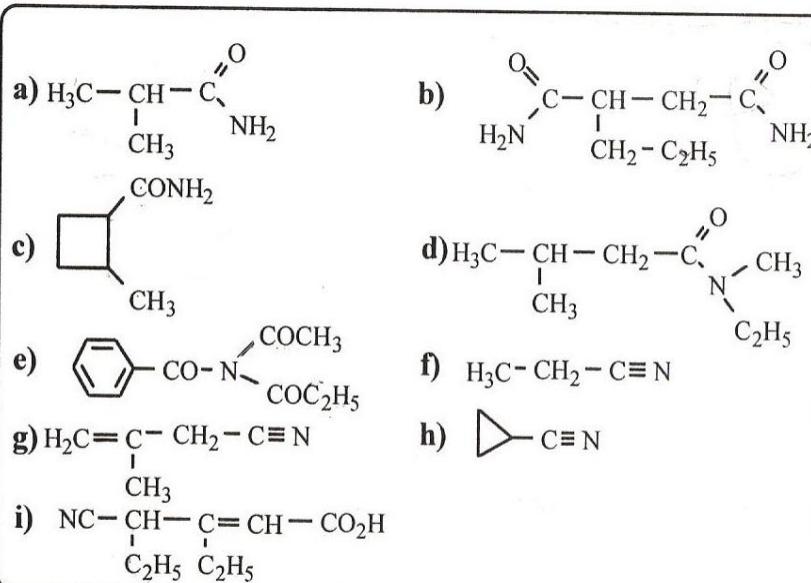
- | | |
|--|--|
| a) Acide 3-propylpentane-2,2,4-tricarboxylique | |
| b) Anhydride cyclohexane-1,2-dicarboxylique | |
| c) Cyclopropane carboxylate d'isopropyle | |
| d) 3-éthyl-4-méthyliodure d'hexanedioyle | |
| e) Acide 2-chloroformylbut-3-énoïque | |
| f) Acide 2-(1-méthylbut-3-ényloxycarbonyl)-6-éthylheptanedioïque | |

Corrigé n° 8



Exercice n° 9

Donner les noms systématiques des composés suivants :



Corrigé n° 9

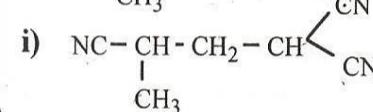
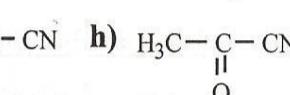
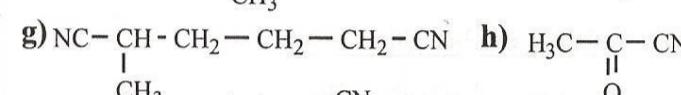
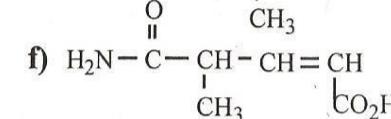
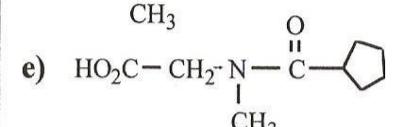
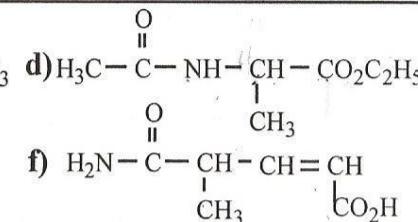
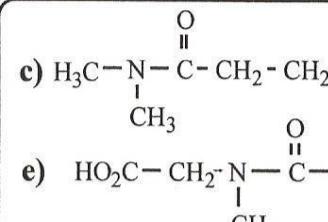
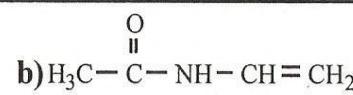
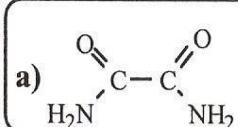
- a) 2-méthylpropaneamide
 b) 2-propylbutanediamide
 c) 2-méthylcyclobutanecarboxamide
 d) N-éthyl-N-méthyl-3-méthylbutaneamide
 e) N-acéthyl-N-propionyl-benzamide
 f) propanenitrile(cyanure d'éthyle)
 g) 3-méthylbut-3-ènenitrile
 h) cyclopropanecarbonitrile
 i) Acide 4-cyano-3-éthylhex-2-énoïque

Exercice n° 10

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

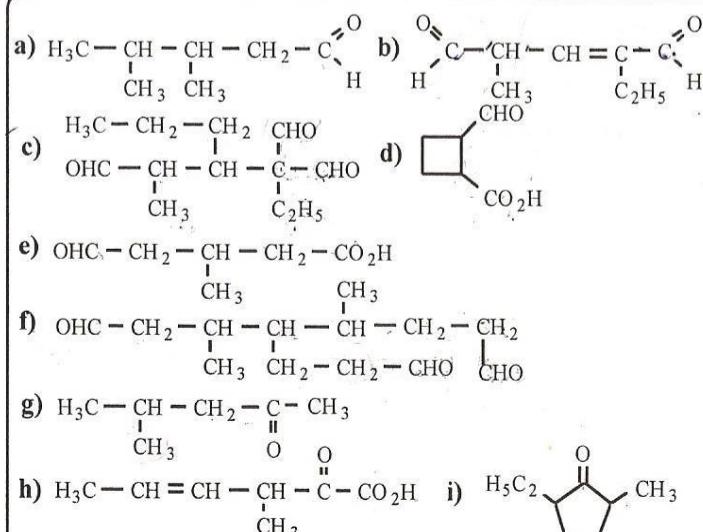
- a) éthanediamide (oxamide)
 b) N-vinyléthanamide(N-vinylacétamide)
 c) N,N-diméthylbutanamide
 d) 2-éthanamidopropanoate d'éthyle
 e) Acide 2-(N-méthylcyclopentane carboxamido) but-3-énoïque
 f) Acide 4-carbamoylpent-2-énoïque
 g) 2-méthylhexanedinitrile
 h) cyanure d'acétyle
 i) butane-1,1,3-tricarbonitrile

Corrigé n° 10



Exercice n° 11

Nommer les composés ci-dessous :



Corrigé n° 11

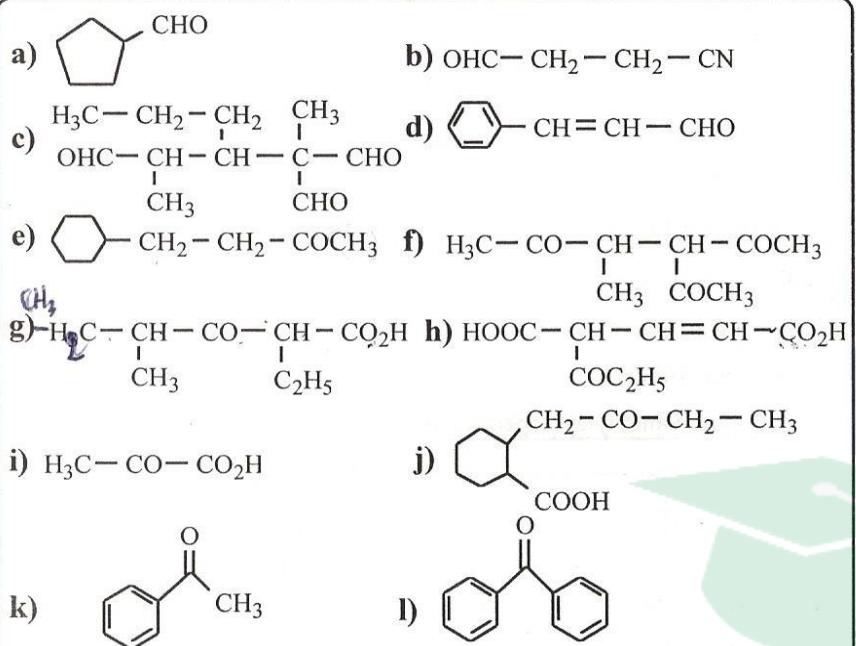
- a) 3,4-diméthylpentanal
- b) 2-éthyl-4-méthylpent-2-ènodial
- c) 2-éthyl-2-formyl-4-méthyl-3-propylpentanodial
- d) Acide 2-formylcyclobutane carboxylique
- e) Acide 4-formyl-3-méthylbutanoïque
- f) 4-(2-formyléthyl)-3,5-diméthyoctanodial
- g) 4-méthylpentan-2-one
- h) Acide 3-méthyl-2-oxo-hex-4-énoïque
- i) 2-éthyl-5-méthylcyclopentanone

Exercice n° 12

Donner la structure de chacun des composés suivants :

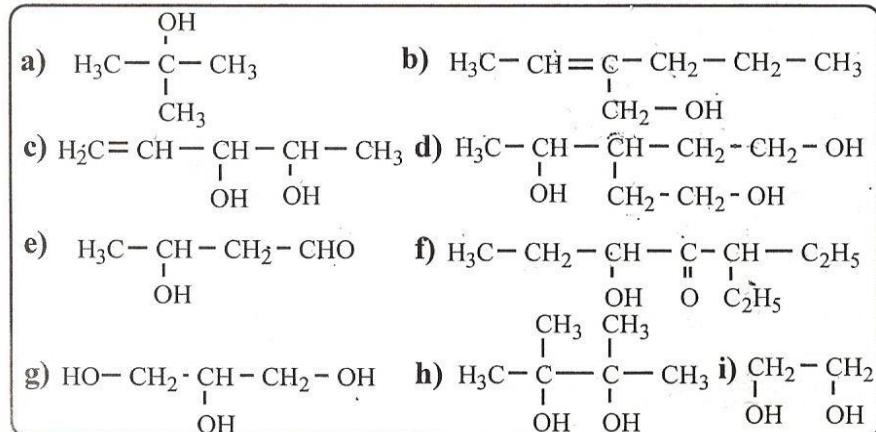
- a) cyclopentane carbaldéhyde
- b) 3-formylpropanenitrile
- c) 2-formyl-2,4-diméthyl-3-propylpentanodial
- d) 3-phénylprop-2-énal (cinnamaldéhyde)
- e) 4-cyclohexylbutan-2-one
- f) 3-acétyl-4-méthylhexane-2,5-dione
- g) Acide 2-éthyl-4-méthyl-3-oxohexanoïque
- h) Acide 4-propanoylpent-2-ènedioïque
- i) Acide 2-oxoéthanoïque (acide pyruvique)
- j) Acide 2-(2-oxobutyl)cyclohexane carboxylique
- k) méthylphenylcétone (Acétophénone)
- l) Diphenylcétone (Benzophénone)

Corrigé n° 12



Exercice n° 13

En respectant les règles de nomenclature systématique, nommer les structures suivantes :



Corrigé n° 13

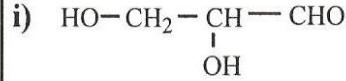
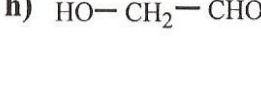
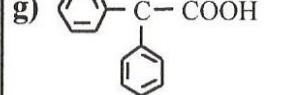
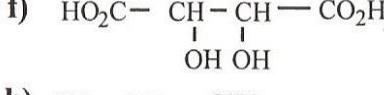
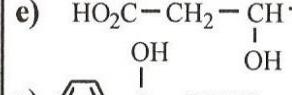
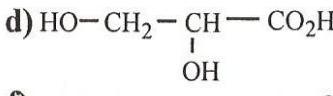
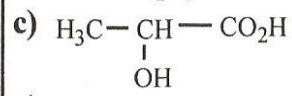
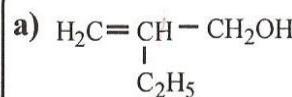
- a) 2-méthylpropan-2-ol
- b) 2-propylbut-2-én-1-ol
- c) pent-4-ène-2,3-diol
- d) 3-(2-hydroxyéthyl) pentane-1,4-diol
- e) 3-hydroxybutanal
- f) 5-éthyl-3-hydroxyheptan-4-one
- g) propane-1,2,3-triol (Glycérol)
- h) 2,3-diméthylbutane-2,3-diol (Pinacol)
- i) éthane-1,2-diol (éthylèneglycol)

Exercice n° 14

Représenter les formules semi-développées des composés :

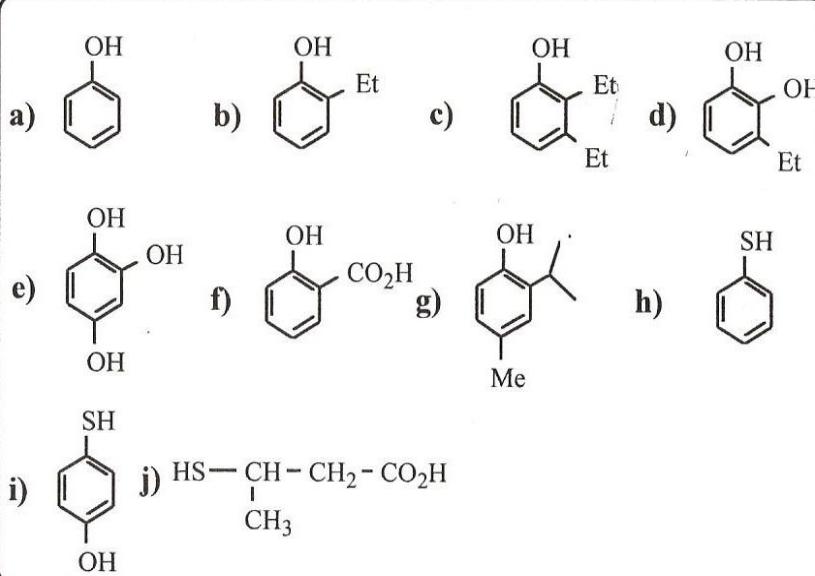
- a) 2-éthylprop-2-én-1-ol
- b) Acide 2-hydroxyéthanoïque (Acide glycolique)
- c) Acide 2-hydroxypropanoïque (Acide lactique)
- d) Acide 2,3-dihydroxypropanoïque (Acide glycérique)
- e) Acide 2-hydroxybutanedioïque (Acide malique)
- f) Acide 2,3-dihydroxybutanedioïque (Acide tartrique)
- g) Acide 2-hydroxy-2,2-diphenyléthanoïque (Acide benzilique)
- h) hydroxyéthanal
- i) 2,3-dihydroxypropanal (Glycéraldéhyde)

Corrigé n° 14

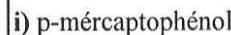
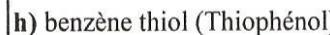
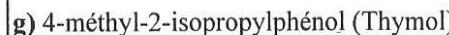
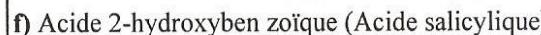
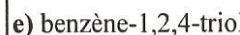
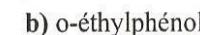


Exercice n° 15

Nommer chacun des composés :

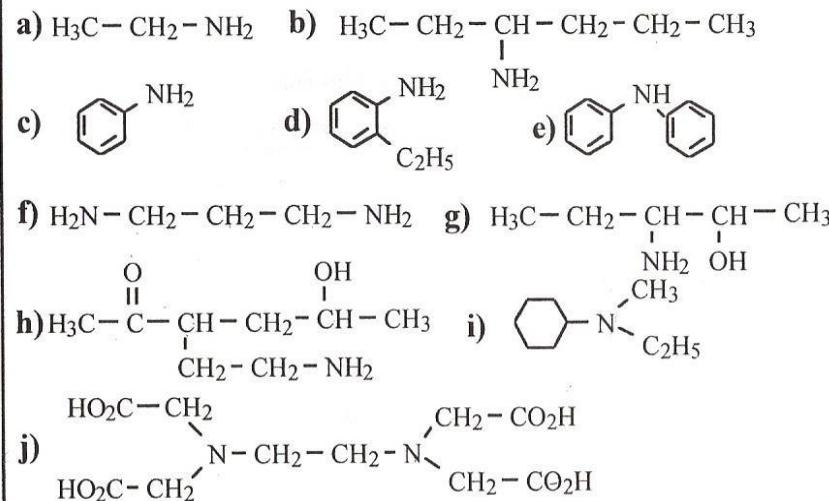


Corrigé n° 15



Exercice n° 16

Donner le nom systématique de chacun des composés ci-dessous :



Corrigé n° 16

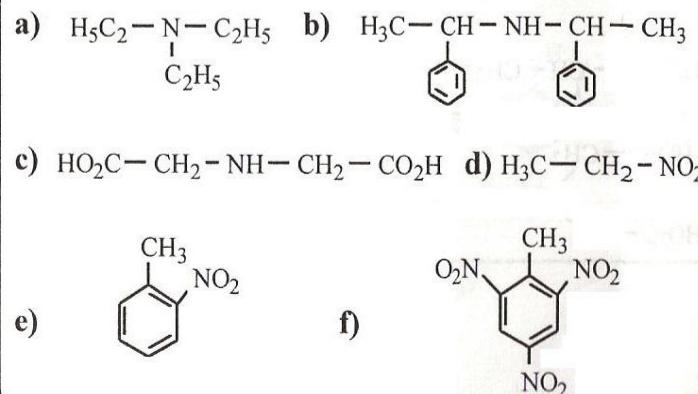
- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) éthylamine | b) 1-éthylbutylamine (Hexan-3-amine) |
| c) phénylamine (aniline) | d) 2-éthylphénylamine (o-toluidine) |
| e) diphenylamine | f) butane-1,4-diamine |
| g) 3-aminopentan-2-ol | |
| h) 3-(2-aminoéthyl)-5-hydroxyhexan-2-one | |
| i) N-éthyl-N-méthylcyclohexylamine | |
| j) Acide éthylénediaminetétra-acétique (EDTA) | |

Exercice n° 17

Ecrire les formules semi-développées des produits :

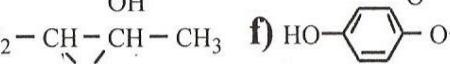
- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| a) triéthylamine | b) 1,1'-diphényldiéthylamine |
| c) Acide iminodiacétique | d) nitroéthane |
| e) o-nitrotoluène | f) 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) |

Corrigé n° 17



Exercice n° 18

Nommer les composés ci-dessous :

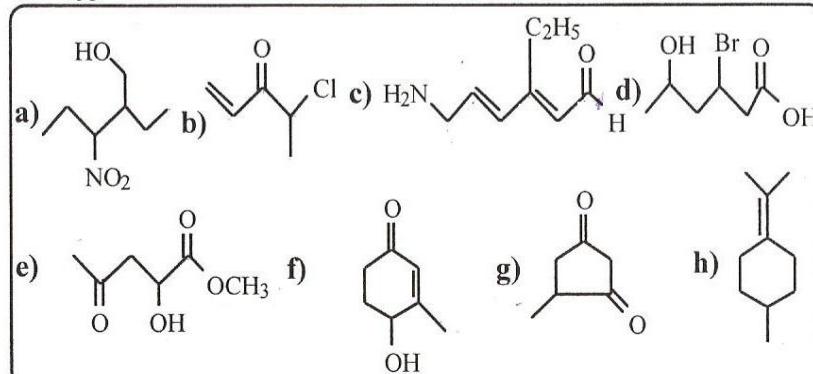
- | | |
|--|--|
| a) $\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{O}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ | b) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ |
| c) $\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | d) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ |
| e) $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ | f)  |
| g) $\text{H}_5\text{C}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | h) $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ |
| i) $\text{HO}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_2}{\text{S}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ | |

Corrigé n° 18

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| a) Ethoxypropane | b) 1-isopropoxyprop-1-ène |
| c) 1-éthoxypropan-2-ol | d) 1,2-époxypropane |
| e) 2,3-époxybutan-1-ol | f) 4,4'-oxydiphenol |
| g) 1-éthylthiopropane | h) 2,2'-thiodiéthanol |
| i) Acide 2,2'-dithiodiacétique | |

Exercice n° 19

Donner les noms systématiques des composés dont les formules semi-développées sont données ci-dessous :



--Corrigé n° 19.

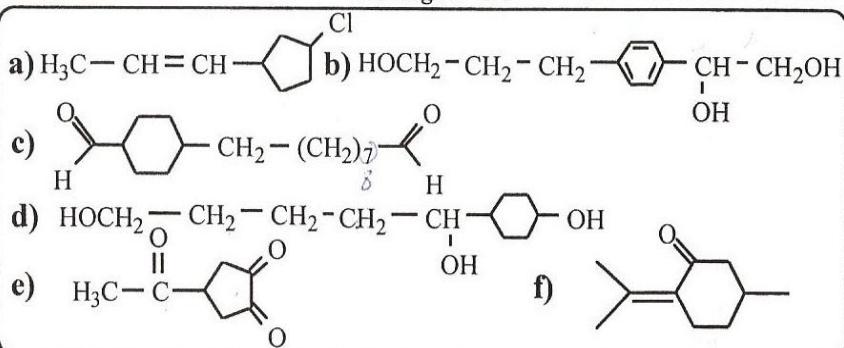
- a) 2-éthyl-3-nitropentan-1-ol
 - b) 4-chloropent-1-én-3-one
 - c) 6-amino-3-éthyl-hexa-2,4-diénal
 - d) Acide 3-bromo-5-hydroxyhexanoïque
 - e) 2-hydroxy-4-oxo pentanoate de méthyle
 - f) 4-hydroxy-3-méthylcyclohex-2-énone
 - g) 4-méthylcyclopentane-1,3-dione
 - h) 1-isopropylidène-4-méthylcyclohexane

---Exercice n° 20---

Représenter les formules semi-développées des composés suivants :

- a) 1-(3-chlorocyclopentyl)prop-1-ène
 - b) 2-(p-(3-hydroxypropyl)phényl)éthan-1,2-diole
 - c) 9-(4-formylcyclohexyl)nonal
 - d) 1-(4-hydroxycyclohexyl) pentane-1,5-diol
 - e) 4-acétylcyclopenta-1,2-dione
 - f) 2-isopropylidène-5-méthylcyclohexan-1-one

--Corrigé n° 20-



CHAPITRE III

RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE : ANALYSE CONFORMATIONNELLE ET CONFIGURATIONNELLE

*Chapitre III :***RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE :
ANALYSE CONFORMATIONNELLE ET CONFIGURATIONNELLE**

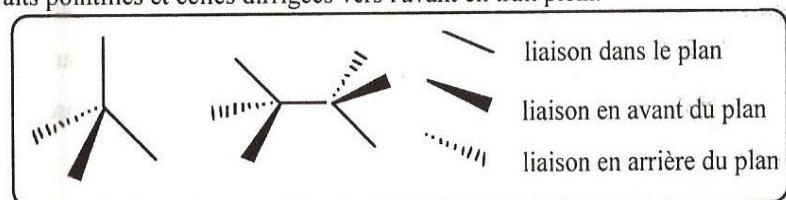
La stéréochimie précise plus particulièrement la disposition spatiale des atomes dans les molécules, stéréochimie statique, mais aussi le déroulement, c'est-à-dire le mécanisme des réactions chimiques, au cours desquelles les réactants évoluent dans un espace à trois dimensions (stéréochimie dynamique). Dans ce chapitre, les rappels de cours ainsi que les exercices développés traitent essentiellement de la partie statique de la stéréochimie. Lors de l'étude des mécanismes réactionnels, nous serons amenés à parler de stéréochimie dynamique (TOME II).

A- Modes de représentation des molécules.

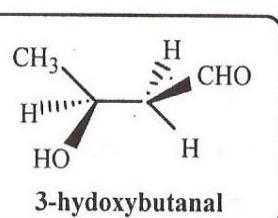
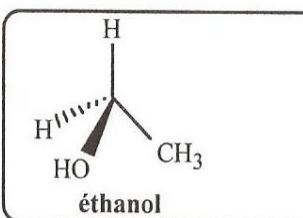
Il est nécessaire de connaître les conventions adoptées permettant de représenter, dans l'espace ou dans le plan, des molécules à trois dimensions. Le choix de l'une ou de l'autre de ces représentations dépend de la nature du problème à traiter.

- Les représentations spatiales :*** *représentation en projective.***

Dans cette représentation les liaisons sont différencierées en fonction de leur orientation, les liaisons dans le plan sont en trait plein, celles dirigées vers l'arrière en traits pointillés et celles dirigées vers l'avant en trait plein.



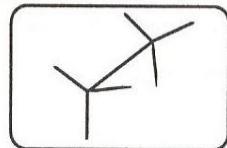
Exemples :



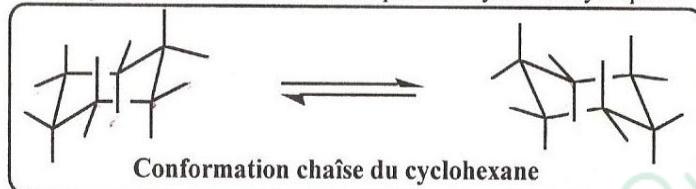
** Représentation en perspective.*

Dans ce mode de représentation les liaisons sont représentées en trait plein.

Le carbone situé en bas est considéré en avant.



Cette représentation est très utilisée pour les systèmes cycliques :

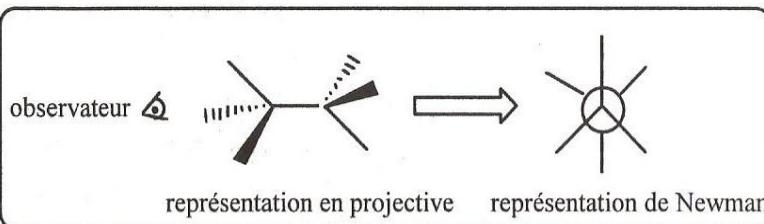


- Les projections :

La projection dans un plan d'une molécule obéit, selon le type de projection choisi, à des règles précises : choix de l'axe d'observation, orientation des liaisons, enchaînement des atomes ou de groupes d'atomes.

** Projection ou représentation de Newman.*

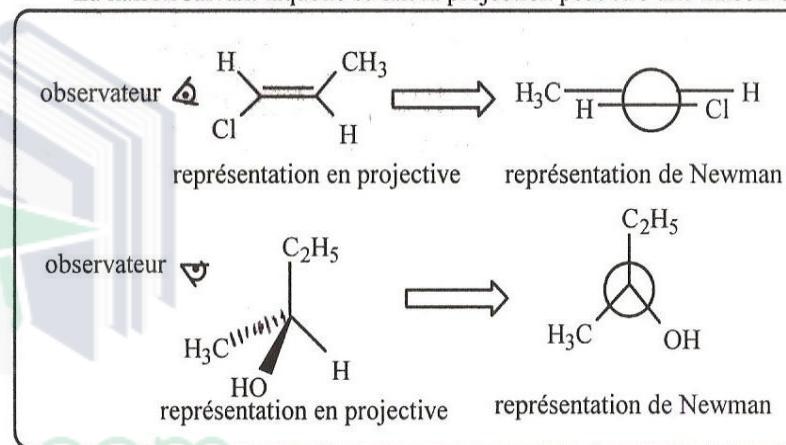
La molécule est projetée sur un plan perpendiculaire à la liaison C-C direction de la projection. Le point représente le carbone situé en avant, le cercle, le carbone situé en arrière. Dans la projection, les substituants sur chaque carbone font entre eux un angle de 120°, lorsque deux liaisons se superposent (s'éclipsent), elles sont écartées d'un petit angle.



Remarque :

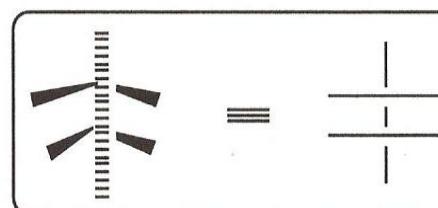
- La projection de Newman peut s'appliquer aux alcènes.

- La liaison suivant laquelle se fait la projection peut être une liaison C-H.



** Projection ou représentation de Fischer.*

Dans cette représentation, la chaîne carbonée est disposée verticalement avec le carbone le plus oxydé en haut, les liaisons verticales sont en arrière du plan, les liaisons horizontales sont en avant (les étapes à suivre pour écrire une représentation de Fischer correcte voir exercice n°14)

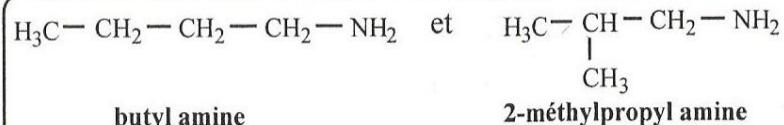


B- Isométrie plane-tautométrie.

l'isométrie plane est divisé en :

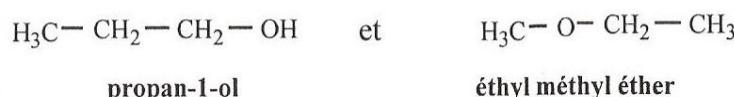
* *isométrie de squelette* : Les isomères de squelette ont même formule brute, même (s) fonction (s), mais diffèrent par leur squelette carboné qui peut être linéaire ou ramifié.

Exemple :



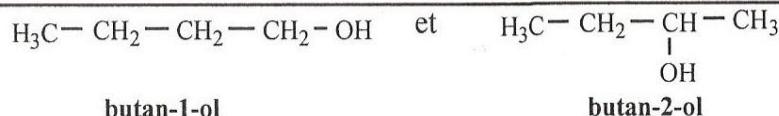
* *isométrie de fonction* : Les isomères de fonction n'ont en commun que leur formule brute. Ayant des fonctions différentes, leur propriétés physiques et chimiques sont très différentes.

Exemple :

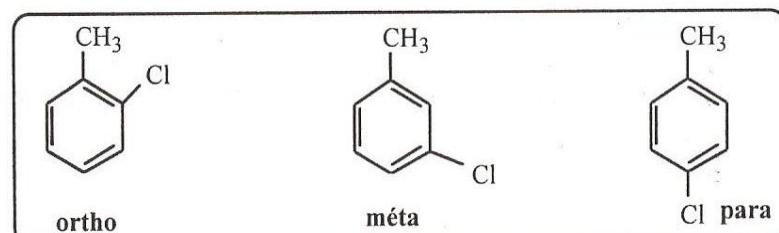


* *Isométrie de position* : Les isomères de position ont même formule brute, même (s) fonction(s), même squelette carboné et ne diffèrent que par la position de la (ou des) fonction(s) sur la chaîne carbonée.

Exemple :

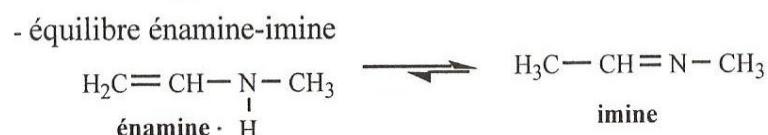
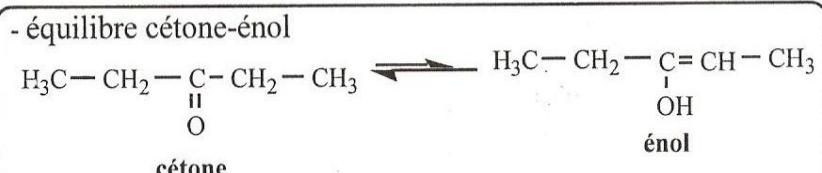


Remarque : Les isomères de position sont également rencontrés dans le cas de noyaux benzéniques polysubstitués.

***Tautométrie.**

On appelle tautomères des isomères de fonction qui coexistent en équilibre chimique. On peut passer de l'un à l'autre réversiblement.

Exemples :

**Stéréoisométrie.**

Deux molécules sont stéréoisomères si elles ont même constitution (même formule développée plane) mais elles diffèrent par la disposition spatiale de leurs atomes. Si elles sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles sont énantiomères. Les stéréoisomères peuvent être des diastéréoisomères ou des conformères.

Isométrie conformationnelle et configurationnelle

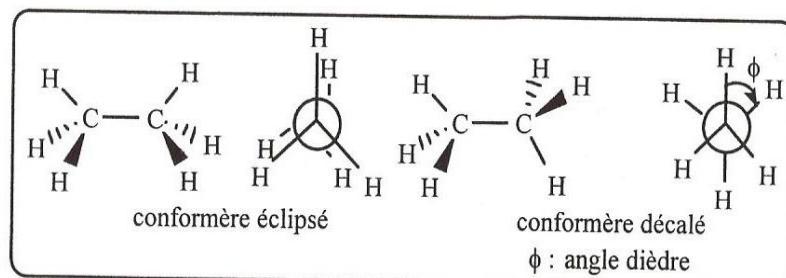
Si deux molécules peuvent être rendues superposables, après des rotations autour des liaisons simples (σ), ce sont des conformations. Les diverses conformations d'une molécule sont généralement obtenues par rotation autour de la

liaison carbone-carbone (σ) en maintenant l'un de ces deux carbones arbitrairement fixe. Les conformations stables sont des conformères.

Exemple :

1) *Ethane*

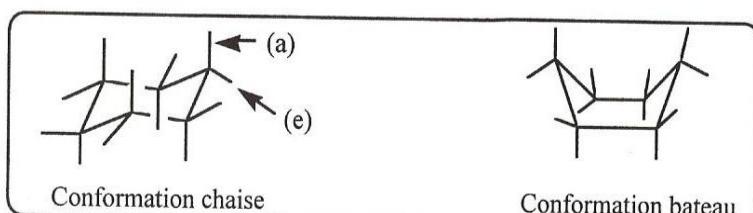
La molécule d'éthane possède une infinité de conformations, cependant les arrangements extrêmes sont au nombre de deux : la conformation éclipsée et la conformation décalée.



Seule les conformations décalées sont stables. Le conformère décalé ($\phi = 60^\circ$) est obtenu à partir de la conformation éclipsée ($\phi = 0^\circ$) par rotation de 60° autour de la liaison carbone-carbone.

2) *cyclohexane*

Le cyclohexane peut adopter une infinité de conformations. Cependant, les deux conformations les plus souvent citées sont : la conformation chaise (rigide) et la conformation bateau (flexible).



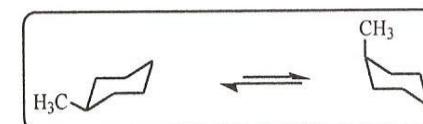
Dans le cyclohexane chaise chaque carbone possède deux types de liaisons C-H : une liaison axiale (a) et une liaison équatoriale (e).

La conformation bateau est thermodynamiquement instable. En effet, dans la conformation chaise toutes les liaisons sont décalées alors qu'elles sont éclipsées dans la conformation bateau.

- *Cyclohexane monosubstitué*

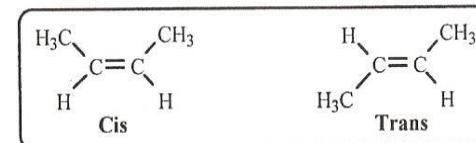
Le conformère le plus stable est chaise avec le substituant en position équatoriale : les interactions entre le substituant et le reste de la molécule sont minimales. Cette conformation peut être la seule lorsque le substituant est plus volumineux.

Il est possible de passer d'une conformation chaise à une autre. Lors de cette inversion du cycle les substituants axiaux deviennent équatoriaux et inversement.



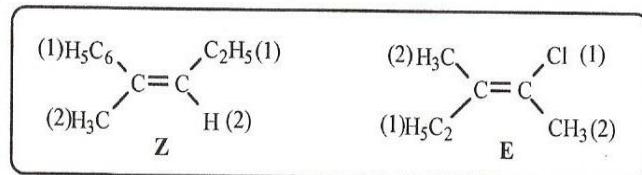
Dans le cas des oléfines le passage d'une forme à l'autre nécessite une énergie importante pour rompre la liaison π , ce type d'isométrie est appelé cis-trans ou Z-E.

Exemple :



Lorsque les substituants liés aux carbones insaturés sont différents ou la double liaison et tri ou tétrasubstitué, on détermine pour chaque carbone insaturé le substituant prioritaire (selon le numéro atomique). Si les deux substituants prioritaires sont de même côté par rapport à la double liaison, le stéréoisomère est dit Z (de l'allemand *Zusammen* c'est-à-dire ensemble), dans le cas contraire, il est E (de l'allemand *Entgegen* c'est-à-dire opposés).

Exemple :



Remarque :

Il n'y a pas de relation systématique entre Z et cis et E et trans.

Isomérie optique : Chiralité

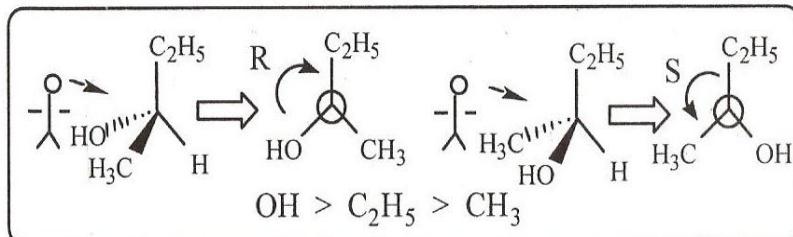
La chiralité est la propriété de non superposition d'un objet et de son image.

Une molécule est douée d'une activité optique si elle possède la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée d'un angle α . Elle est dite optiquement active.

Si $\alpha > 0$ (la déviation vers la droite), la molécule est dextrogyre (+) ou (d), elle est lévogyre (-) ou (l) dans le cas contraire ($\alpha < 0$).

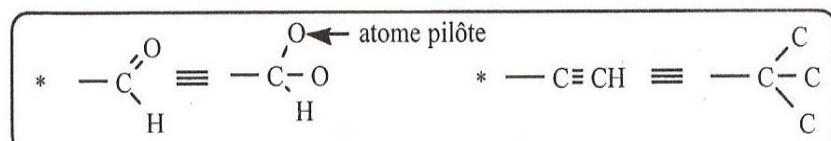
Le cas le plus fréquent est celui des molécules comportant un ou plusieurs carbones asymétriques.

Un atome de carbone asymétrique (C^*) est un atome lié tétraédriquement à quatre atomes ou groupes d'atomes différents. Il y a deux façons et deux seulement de disposer quatre substituants différents autour d'un atome asymétrique. Il en résulte deux possibilités de configuration pour la molécule. Ces dernières sont obtenus après classement des substituants dans l'ordre de priorité décroissant (1, 2, 3 et 4) selon les règles séquentielles : un observateur regarde dans l'axe de la liaison C^*-4 du côté de C^* . Si la séquence 1, 2, 3 est disposé dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est noté R (du latin *rectus* = droite). Dans le cas contraire la configuration est noté S (du latin *sinister* = gauche).



Les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog ont été introduites pour définir de façon conventionnelle la configuration R et S d'un centre asymétrique.

Les atomes sont classés par ordre décroissant de numéro atomique. Si deux atomes ont même numéro atomique (isotopes), l'atome de masse molaire la plus élevée est prioritaire. Dans le cas des groupes d'atomes, la priorité est donnée à celui dans lequel l'atome lié à l'atome asymétrique possède le numéro atomique le plus élevé. Si deux atomes liés au centre asymétrique sont de même nature, on regarde leur degré de substitution respectif. Celui qui est lié à un atome de numéro atomique supérieur est prioritaire par rapport à l'autre. Les liaisons multiples sont remplacées par autant de liaisons simples :



Les appellations érythro et thréo sont employées dans le cas des molécules à deux C^* portant des substituants identiques : lorsque les substituants identiques peuvent se mettre vis-à-vis, par des rotations autour de la liaison C^*-C^* le composé est dit érythro, dans le cas contraire il est thréo.

Les diastéréoisomères érythro ou thréo peuvent être optiquement actif (on parle alors de diastéréoisomères dl) ou inactif (on parle alors de diastéréoisomère méso).

Exercice n°1

Ecrire les formules semi-développées et donner les noms des carbures dont les formules brutes sont C_4H_{10} et C_5H_{12} .

Corrigé n°1

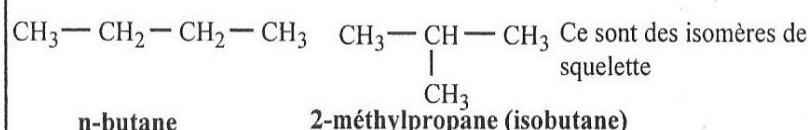
On commence par calculer le degré d'insaturation de chacun des deux carbures.

Le degré d'insaturation pour un composé de formule brute générale $C_xH_yO_zN_t$ est donné par la formule $i = x - y/2 + t/2 + 1$ (voir chapitre I).

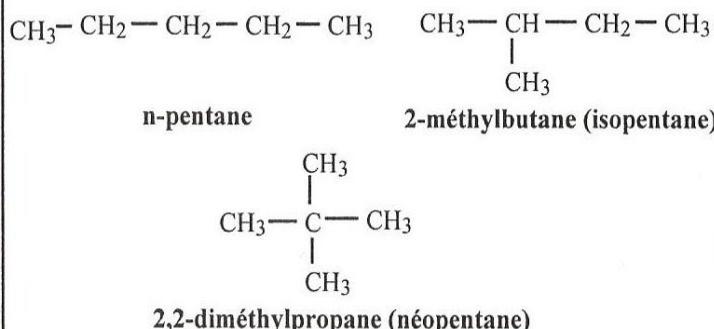
- Pour C_4H_{10} : $i = 4 - 10/2 + 1 = 0 \Rightarrow$ le composé est saturé.
- Pour C_5H_{12} : $i = 5 - 12/2 + 1 = 0 \Rightarrow$ le composé est saturé.

Les deux composés sont donc des carbures saturés appartenant à la famille des alcanes.

* Formules semi-développées de carbure en C_4 :



* Formules semi-développées de carbure en C_5 :



Les squelettes carbonés des trois carbures en C_5 sont différents puisque le squelette est soit linéaire, soit ramifié. Ce sont des isomères de squelette ou de chaîne.

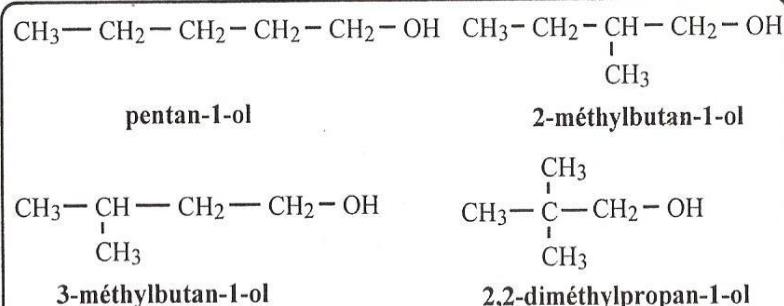
Exercice n° 2

Donner les formules semi-développées et les noms des alcools saturés acycliques ayant cinq atomes de carbone.

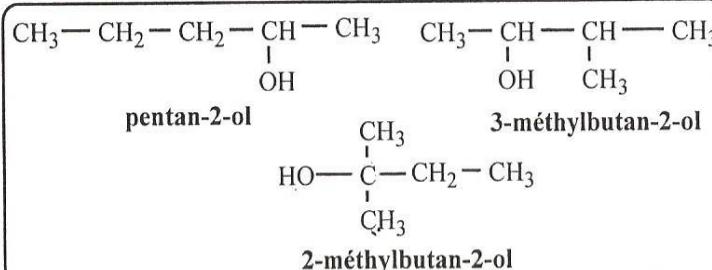
Corrigé n° 2

Les divers alcools saturés acycliques en C_5 peuvent être classés à partir de la position de la fonction alcool sur la chaîne carbonée.

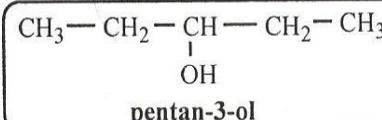
* Fonction alcool en position 1 :



* Fonction alcool en position 2 :



* Fonction alcool en position 3 :



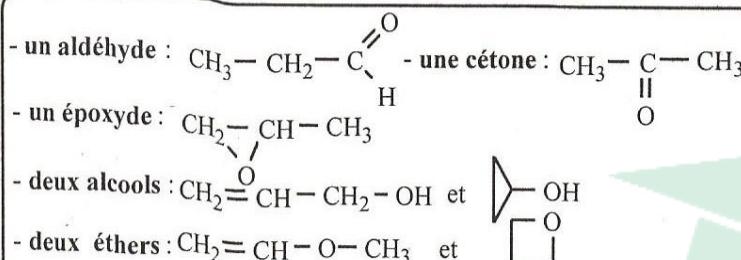
----- Exercice n° 3 -----

Donner tous les isomères de fonction correspondant au composé de formule brute C_3H_6O .

----- Corrigé n° 3 -----

Les isomères de fonction sont des composés ayant la même formule brute mais des fonctions chimiques différentes.

Pour le composé de formule brute C_3H_6O le degré d'insaturation est égal à 1, donc le composé possède soit une double liaison, soit un cycle.



On peut également envisager deux formes tautomères pour la fonction carbonyle :



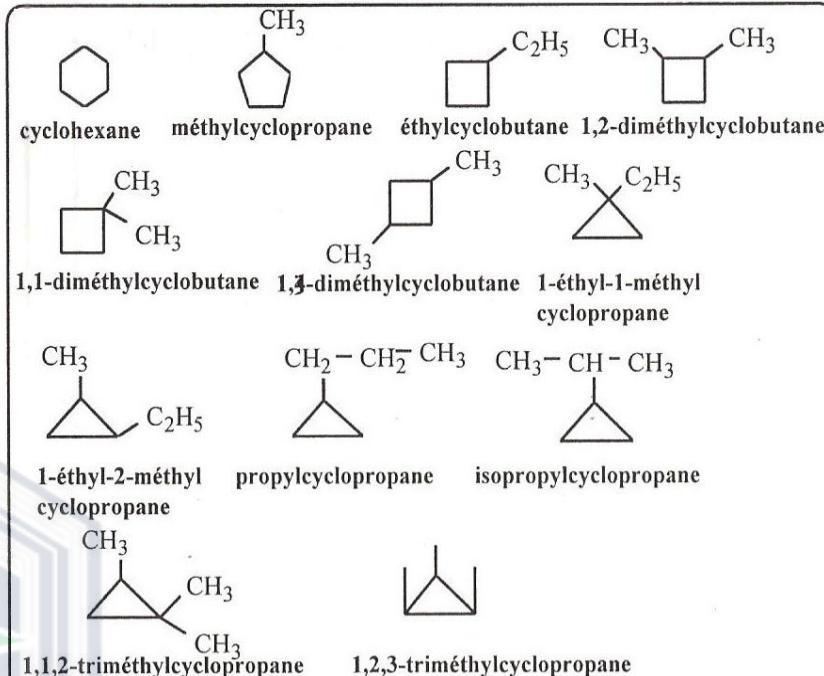
----- Exercice n° 4 -----

Écrire tous les isomères cyclaniques de formule brute C_6H_{12} et préciser leur nom systématique (sans tenir compte de la stéréochimie).

----- Corrigé n° 4 -----

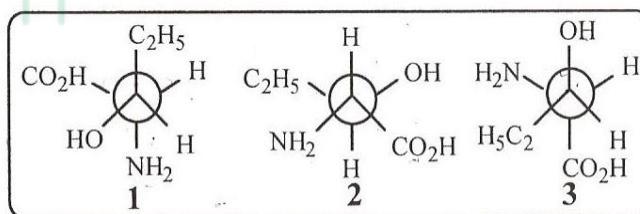
Comme seuls les composés cyclaniques de formule C_6H_{12} sont à considérer, ceci implique l'existence d'un seul cycle et l'absence de double liaison (le degré d'insaturation est égal à 1).

On peut donc écrire les isomères suivants :



----- Exercice n° 5 -----

Parmi ces trois représentations, indiquer celles qui sont des conformères et des énantiomères.

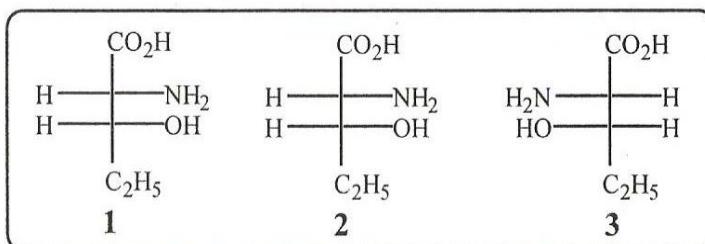


----- Corrigé n° 5 -----

Une molécule possède une infinité de conformations dans lesquelles les différents atomes ou groupements qui la constituent peuvent se trouver dans des dispositions spatiales différentes du fait de l'existence de libres rotations autour d'une ou plusieurs liaisons σ . Les différentes représentations stables de cette molécule sont des conformères.

Deux molécules sont énantiomères si l'une est l'image de l'autre dans un miroir plan.

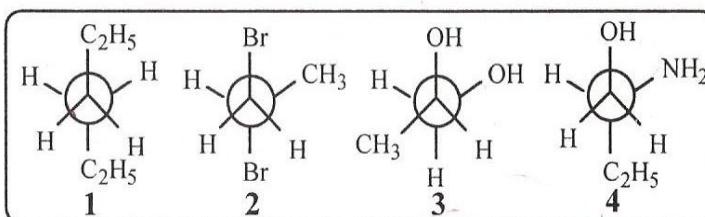
Les représentations de Fischer des composés **1**, **2** et **3** sont :



Ces représentations montrent bien que **1** et **2** sont identiques et que **1** ou **2** et **3** sont énantiomères (**3** est image de **1** dans un miroir plan)

Exercice n° 6

Chacune des quatre molécules suivantes est représentée ci-dessous en projection de Newman dans sa conformation la plus stable. Expliquer cette stabilité.

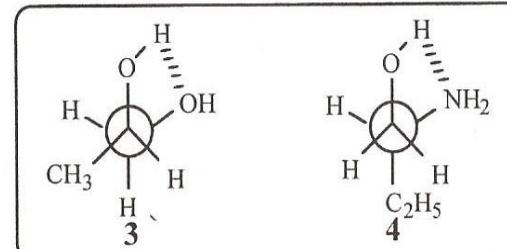


Corrigé n° 6

Les composés représentés ci-dessus sont en conformations décalées. Ces dernières sont plus stables que les conformations éclipsées puisque la gêne stérique y est plus faible.

Pour les composés **1** et **2**, les groupements les plus gros sont les plus éloignés possibles c'est-à-dire sont en position antipériplanaire.

Dans le cas des composés **3** et **4**, la stabilité de la conformation gauche, s'explique par l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui est prépondérante sur les autres interactions d'ordre stérique.



Exercice n° 7

1) Représenter en projective les molécules suivantes :

a) 1, 2-dibromoéthane

b) éthane-1, 2-diol

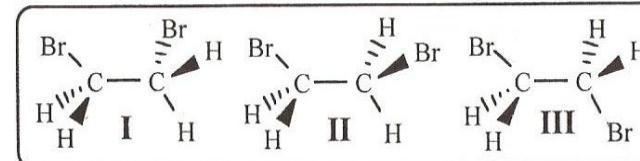
c) 2-chloroéthane amine

2) Donner pour chacune des molécules ci-dessus les représentations de Newman des différents conformères et discuter leur stabilité.

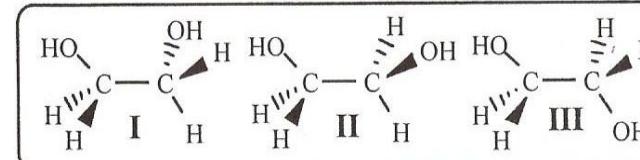
Corrigé n° 7

En effectuant des rotations de 60° autour de la liaison carbone-carbone, dans les différentes molécules a, b et c, on obtient les différents conformères correspondants. Les conformations les plus probables sont :

Pour a :

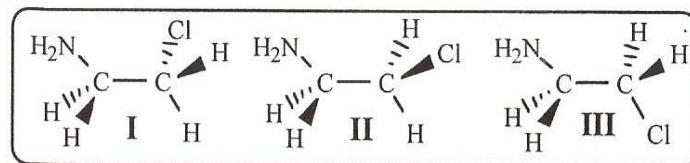


Pour b :



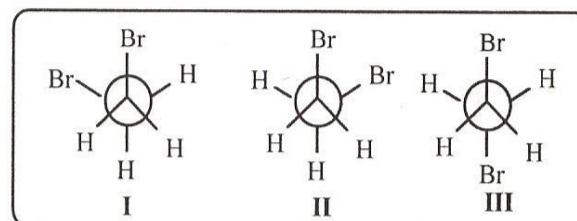
----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----

Pour c :



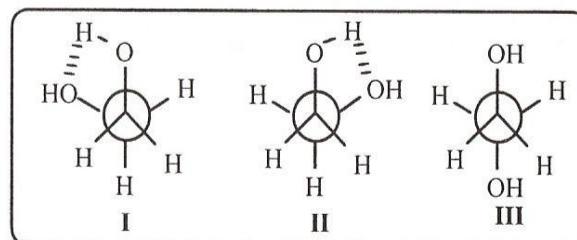
2) Représentation de Newman et stabilité des différents conformères :

Pour a :



La stabilité dans le cas de "a" dépend des contraintes stériques c'est-à-dire de la distance entre le plus gros substituant porté par le carbone 1 (-Br) et celui porté par le carbone 2 (-Br); plus cette distance est grande plus les interactions stériques sont faibles et plus la molécule est stable. Cette stabilité dépend également des interactions dipôle-dipôle entre les liaisons C-Br. Ainsi, **I** et **II** sont de même stabilité. **III** est plus stable que **I** qui est plus stable que les conformères éclipsés.

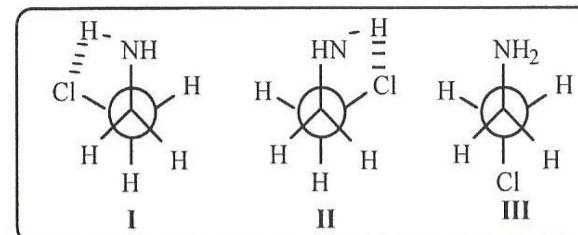
- Pour b :



Dans ce cas la conformation **I** est plus stable car l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire est prépondérante devant les autres interactions stériques. **I** et **II** sont de même stabilité.

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----

- Pour c :



Par les même raison que b, **I** et **II** sont de même stabilité et sont plus stable que **III**.

Remarque :

La stabilité des conformations éclipsées n'est pas discutée car elles sont très défavorisées et n'existent pas.

----- Exercice n° 8 -----

Représenter en conformation chaise les différents stéréoisomères des molécules ci-dessous, en comparant leur stabilité.

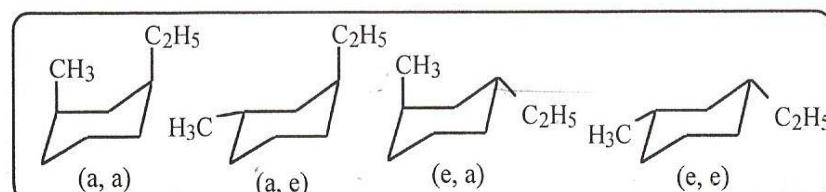
a) 1-éthyl-3-méthylcyclohexane.

b) 1-éthyl-4-méthylcyclohexane.

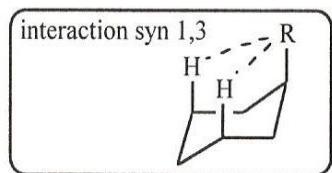
----- Corrigé n° 8 -----

Il est connu que chaque carbone du cyclohexane chaise possède deux types de liaisons : une liaison axiale (a) et une liaison équatoriale (e). Donc dans le cas de cyclohexane disubstitué, on peut distinguer quatre situations distinctes : les deux substituants en axiaux (a, a); l'un des substituants est en axial et l'autre en équatorial (a, e), l'inverse de ce dernier cas (e, a), les deux substituants équatoriaux (e, e).

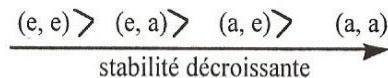
* cas de 1-éthyl-3-méthylcyclohexane :



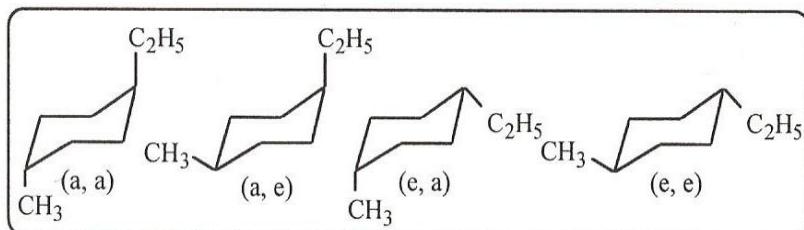
On constate que dans la conformation chaise d'un cyclohexane, un substituant en position axiale est soumis à des interactions stériques plus importantes que lorsque il est en position équatoriale :



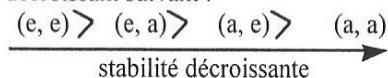
Donc le stéréoisomère le plus stable est (e, e), (e, a) puis (a, e) et enfin (a, a) qui est le moins stable.



* 1-éthyl-4-méthylcyclohexane : c'est un cyclohexane substitué en 1,4.



Par les mêmes raisons que pour le 1-éthyl-3-méthylcyclohexane ci-dessus on a l'ordre de stabilité décroissant suivant :



Exercice n° 9

Classer selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog les différents groupements ci-dessous :

- a) -Br, -OH, -CH₂OH, -C(CH₃)₃, -NH₂, -CHO, -C₆H₅, -CH=CH₂, -H, -C≡CH, -F, -Cl, -D, -CH₃, -CH₂Cl, -CCl₃, -COOH, -C₂H₅, -SCH₃, -CH₂SH.

Corrigé n° 9

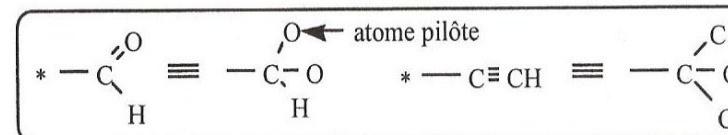
Les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog ont été introduites pour définir de façon conventionnelle la configuration d'un centre asymétrique ou d'une oléfine.

Avant d'aborder le principe de ces règles, il est très utile de définir le rang d'un atome donné :

Les atomes directement liés au centre asymétrique ou à l'atome doublement lié sont dit de premier rang; les atomes liés ensuite à ces atomes de premier rang sont dit de second rang, et ainsi de suite.

Pour établir les priorités des atomes ou groupes d'atomes, les critères suivants sont appliqués dans l'ordre ci-après jusqu'à ce qu'une décision intervienne :

- un atome est prioritaire par rapport à un autre si son numéro atomique est plus élevé;
- si deux atomes ont même numéro atomique (isotopes), l'atome de masse molaire la plus élevée est prioritaire;
- lorsque, pour deux groupements, les atomes de premier rang sont identiques, on compare les atomes de second rang et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une décision intervienne.

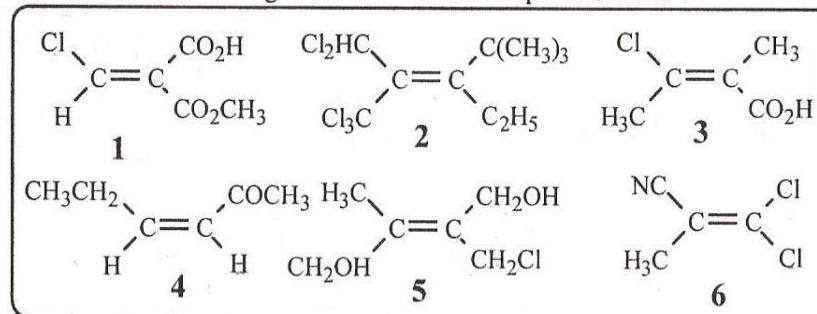


On peut maintenant effectuer le classement des différents groupements par ordre de priorité décroissant :

- Br > -Cl > -SCH₃ > -F > -OH > -NH₂ > -CCl₃ > -CH₂Cl > -CH₂SH > -COOH > -CHO > -CH₂OH > -C₆H₅ > -CCH > -C(CH₃)₃ > -CHCH₂ > -C₂H₅ > -CH₃ > -D > -H.

----- Exercice n° 10 -----

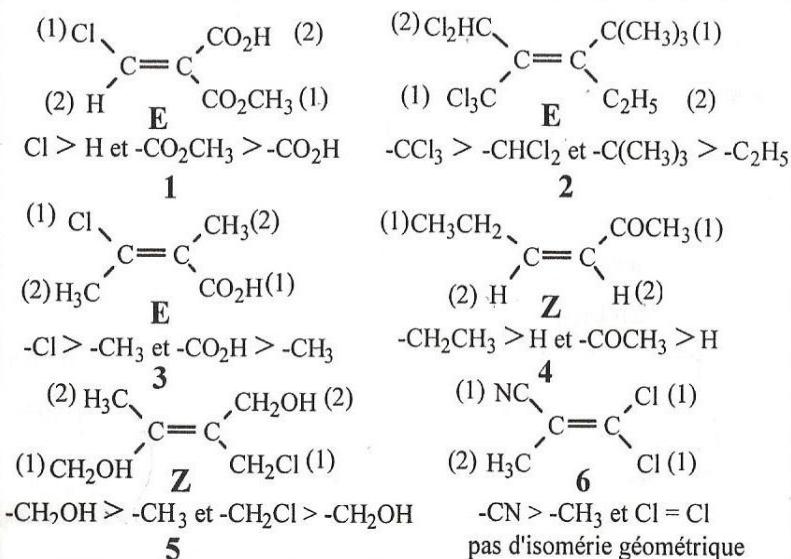
Attribuer les configurations E et Z aux composés suivants :



----- Corrigé n° 10 -----

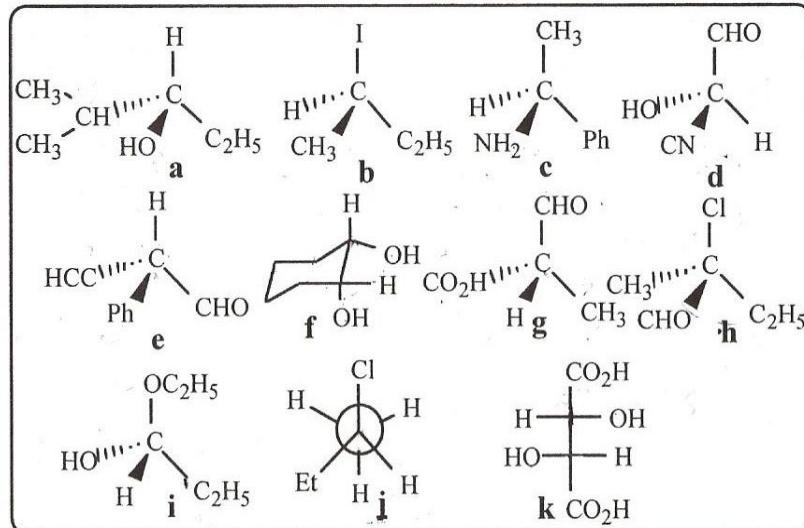
Si chacun des deux atomes de carbone insaturé d'une oléfine possède des substituants différents, il en résulte deux configurations de la molécule et deux seulement (configuration Z ou E). La désignation des configurations nécessite un classement des substituants par les règles séquentielles.

Si les groupements prioritaires de chaque atome de carbone sont du même côté de la double liaison la configuration est dite Z; dans le cas contraire la configuration est E.



----- Exercice n° 11 -----

Indiquer la configuration absolue (R ou S) des carbones asymétriques suivants :

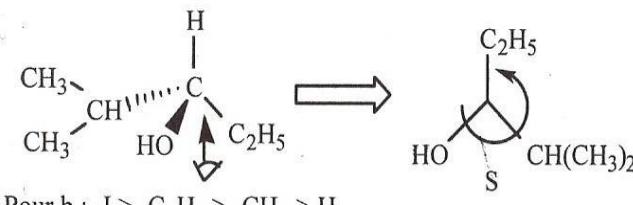


----- Corrigé n° 11 -----

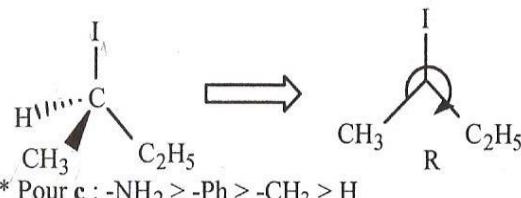
Un atome de carbone asymétrique est un atome lié tétraédriquement à quatre atomes ou groupes d'atomes différents. Dans la suite, l'atome asymétrique est indiqué par un astérisque; il y a deux façons et deux seulement de disposer quatre substituants différents autour d'un atome asymétrique. Il en résulte deux possibilités de configuration pour la molécule. Ces dernières sont obtenus après classement des substituants dans l'ordre de priorité décroissant (1, 2, 3 et 4) selon les règles séquentielles (voir exercice n° 9) : un observateur regarde dans l'axe de la liaison C*-4 du côté de C*. Si la séquence 1, 2, 3 est disposé dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est noté R (de rectus = droite). Dans le cas contraire la configuration est noté S (de sinister = gauche).

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----

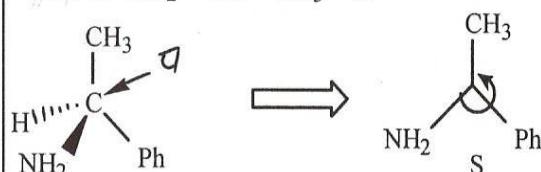
* Pour a : -OH > -CH(CH₃)₂ > -C₂H₅ > H



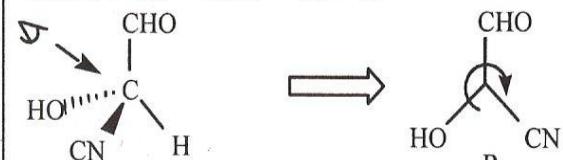
* Pour b : -I > -C₂H₅ > -CH₃ > H



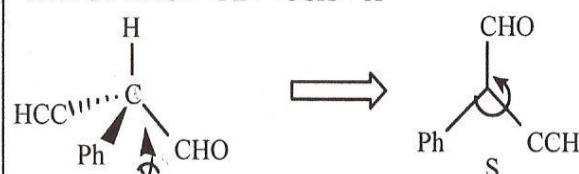
* Pour c : -NH₂ > -Ph > -CH₃ > H



* Pour d : -OH > -CHO > -CN > H



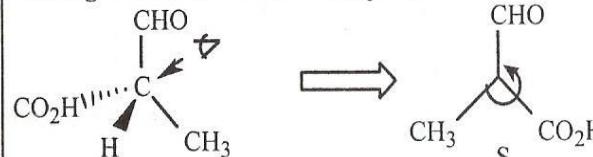
* Pour e : -CHO > -Ph > -CCH > H



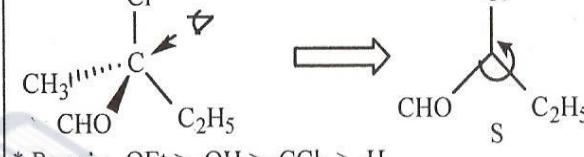
* Pour f :

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----

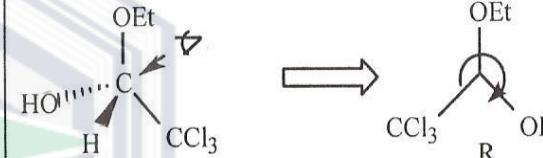
* Pour g : -COOH > -CHO > -CH₃ > H



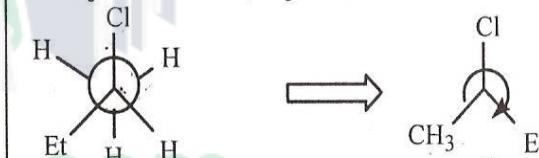
* Pour h : -Cl > -CHO > -C₂H₅ > -CH₃



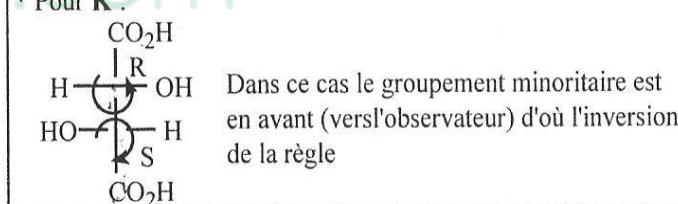
* Pour i : -OEt > -OH > -CCl₃ > H



* Pour j : -Cl > -Et > -CH₃ > H



* Pour K :



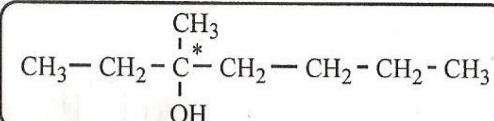
----- Exercice n° 12 -----

Représenter en projection de Newman les configurations R et S du 3-méthylheptan-3-ol (on regardera la molécule suivant l'axe de la liaison C₃-CH₃).

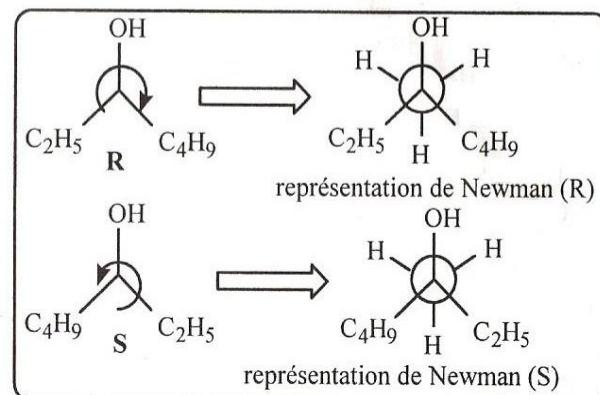
----- Corrigé n° 12 -----

La formule semi-développée du 3-méthylheptan-3-ol est :

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



Cette molécule possède un seul carbone asymétrique. Le classement des substituants de ce C* par ordre de priorité décroissant est : -OH > -C₄H₉ > -C₂H₅ > -CH₃, donc les configurations et les représentations de Newman sont :



----- Exercice n° 13 -----

Indiquer, par un astérisque, dans la structure de chacun des composés suivants, les atomes de carbone asymétriques.

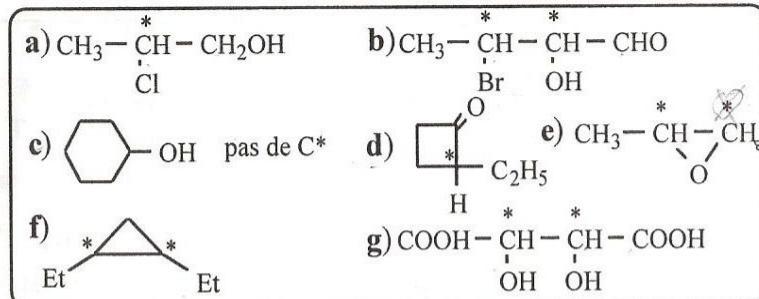
- | | |
|---|-----------------------------|
| a) 2-chloropropan-1-ol | b) 2-bromo-3-hydroxybutanal |
| c) Cyclohexanol | d) 2-éthylcyclobutanone |
| e) 1,2-époxypropane | f) 2,3-diéthylcyclopropane |
| g) acide 2,3-hydroxybutane-1,4-dioïque (acide tartrique). | |

dr

----- Corrigé n° 13 -----

Un carbone asymétrique est un atome de carbone (hybridé sp^3) lié tétraédriquement à quatre substituants différents.

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



----- Exercice n° 14 -----

Ecrire en projection de Fischer les formules de chacune des molécules suivantes :

- (2S) 2-bromobutane.
- (2R, 3S) 3-bromopentan-2-ol.
- (3R) 3-méthylheptan-3-ol.
- (2S, 3R) acide 2,3-dichlorobutyrique .
- (2R, 3S)butane-2,3-diol .

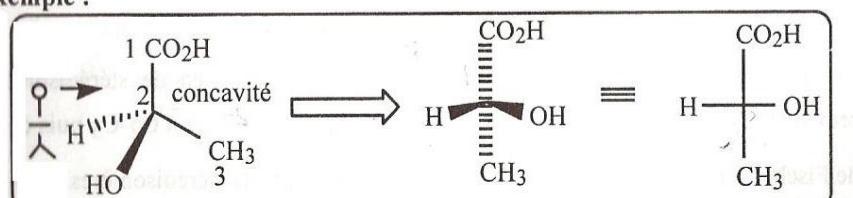
----- Corrigé n° 14 -----

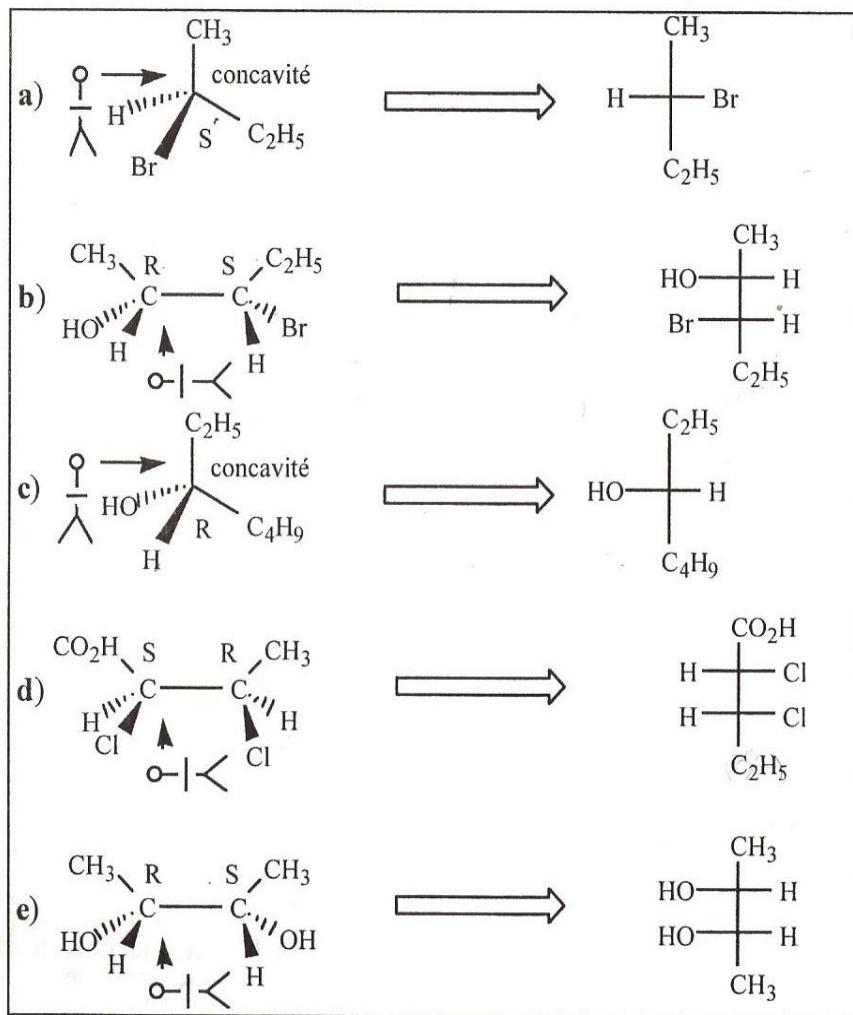
Les étapes à suivre pour écrire une représentation de Fischer correcte sont :

- déterminer la chaîne principale du composé, et la numérotier en respectant les règles de la nomenclature systématique, la placer verticalement;
- regarder la molécule en se plaçant à l'extérieur de la concavité de la chaîne principale avec la tête vers le carbone le plus oxydé.

Ainsi, tout ce qui est sur la verticale est projeté derrière le plan de la feuille. Les substituants qui sont donc en position horizontale sont dirigés vers l'avant du même plan (c'est-à-dire vers l'observateur).

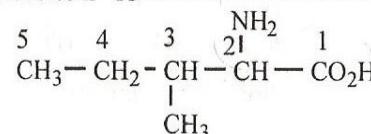
Exemple :





Exercice n° 15

Soit l'acide aminé :



a) Nommer ce composé d'après les règles de la nomenclature.

b) Indiquer les carbones asymétriques de cet acide, combien de stéréoisomères prévoit-on? donner les représentations de Newman suivant la liaison C₂-C₃ puis celles de Fischer. Préciser les relations existant entre ces différents stéréoisomères.

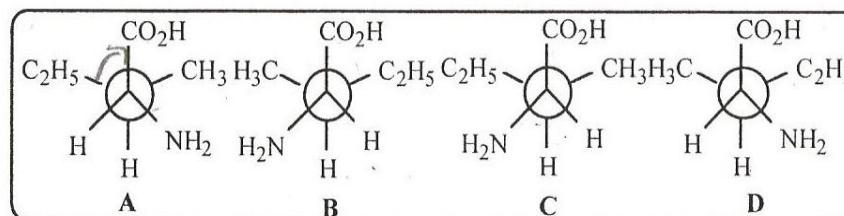
- c) La L-isoleucine à la formule semi-développée ci-dessus. Indiquer parmi les projection de Fischer de la question précédente celles qui peuvent la représenter.
- d) Donner, pour les formules possibles de la L-isoleucine, les configurations absolues des carbones asymétriques.

Corrigé n° 15

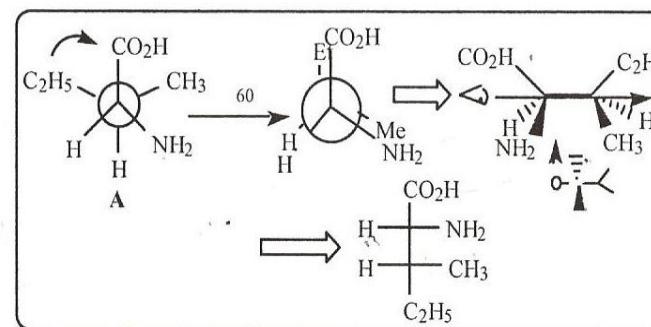
a) Le nom du composé est : acide 2-amino-3-méthylpentanoïque.

b) Le composé possède deux carbones asymétriques : le carbone n° 2 et le carbone n°3, ce qui permet de prévoir $2^2 = 4$ stéréoisomères.

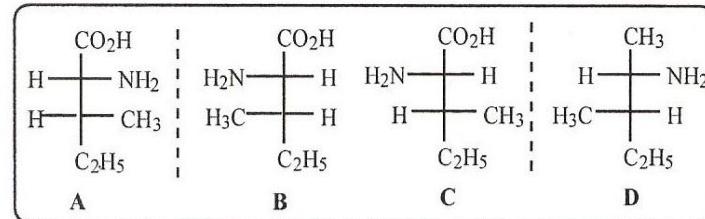
Représentation de Newman des quatre stéréoisomères :



Les projections de Fischer des quatre stéréoisomères peuvent être aisément obtenues à partir des représentations de Newman ci-dessus en adoptant une conformation éclipsée.



Ainsi les représentations en projection de Fischer des quatre stéréoisomères de notre acide aminé sont données ci-dessous :



La relation qui existe entre les différents composés **A**, **B**, **C** et **D** peut être soit une relation d'énanthiométrie, soit une relation de diastéréoisométrie :

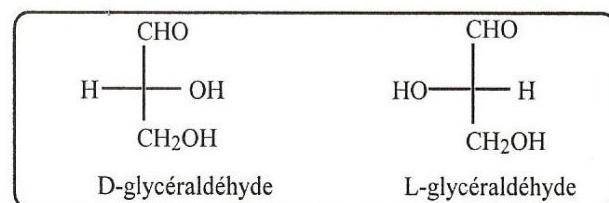
- Qu'est ce qu'une relation d'énanthiométrie? : Deux représentations chirales, image l'une de l'autre par rapport à un plan mais non superposables, sont dites énanthiomères : elles forment un couple d'énanthiomère. Il existe entre elles une relation d'énanthiométrie et elles peuvent être isolables;
- Qu'est ce qu'une relation de diastéréoisométrie? : des stéréoisomères qui diffèrent par leur configuration et qui ne sont pas des énanthiomères sont des diastéréoisomères. Il existe entre eux une relation de diastéréoisométrie.

Les stéréoisomères **A** et **B** d'une part, et **C** et **D** d'autre part sont images l'un de l'autre par rapport au plan d'un miroir : ils forment donc deux couples d'énanthiomères. Alors que (**A** et **C**), (**A** et **D**), (**B** et **C**) et (**B** et **D**) sont des couples de diastéréoisomères.

c) Nomenclature "D" et "L".

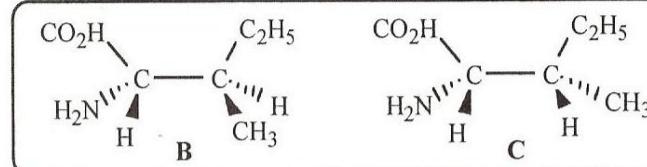
Les configurations absolues des deux énanthiomères du glycéraldéhyde (2,3-dihydroxypropanal) sont définies à partir des représentations de Fischer :

- si le groupe hydroxyle est à droite, la configuration est "D" (du latin dexter : droit);
- s'il est à gauche, la configuration est "L" (du latin laevius : gauche).



Cette nomenclature "D", "L" est également utilisée pour les sucres (mono saccharides) et les acides α -aminés. Dans ce dernier cas les termes "D" et "L" se réfèrent à la position des groupes amino (NH_2) à droite ou à gauche dans la représentation de Fischer.

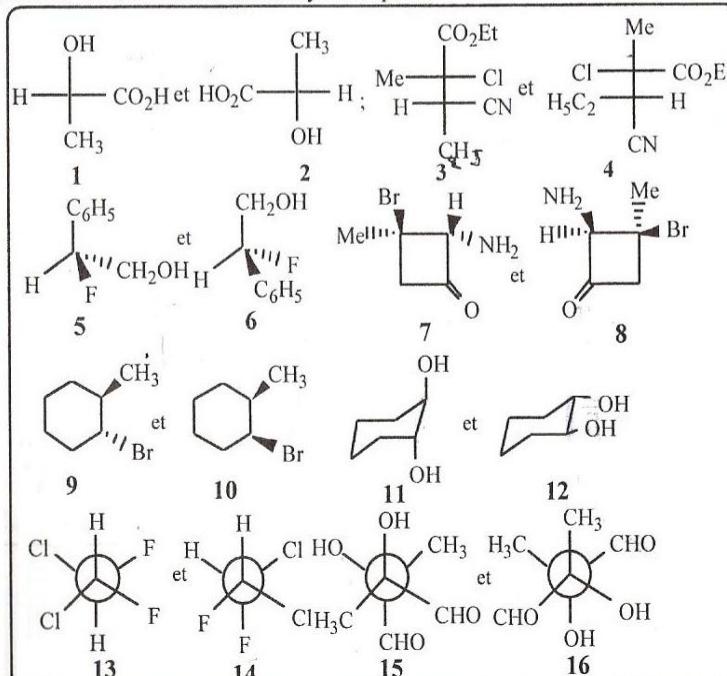
La L-isoleucine peut donc être représentée par les représentations **B** et **C** :



Les configurations absolues des carbones asymétriques des formules **B** et **C** sont respectivement : (2S, 3R) et (2S, 3S).

----- Exercice n° 16 -----

Donner la relation qui existe entre les couples de composés suivants (énanthiomères, diastéréoisomères, conformères ou identiques) et indiquer la configuration absolue des centres asymétriques.



----- Corrigé n° 16 -----

Avant d'aborder la résolution de cet exercice il est nécessaire de rappeler ce que l'on appelle conformère, énantiomère et diastéréoisomère.

***Conformères ou rotamères** : Les conformations d'une molécule de configuration définie sont les diverses dispositions de ses atomes obtenues par une rotation autour des liaisons simples.

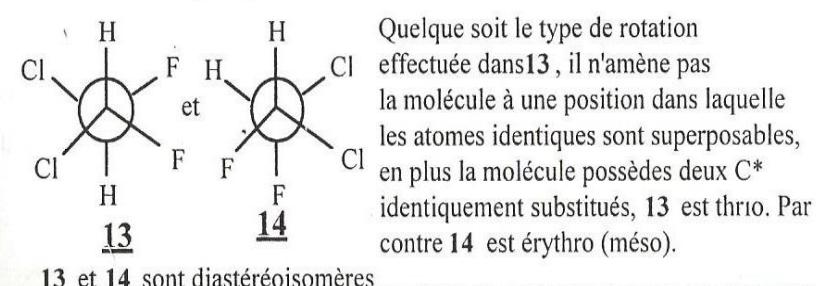
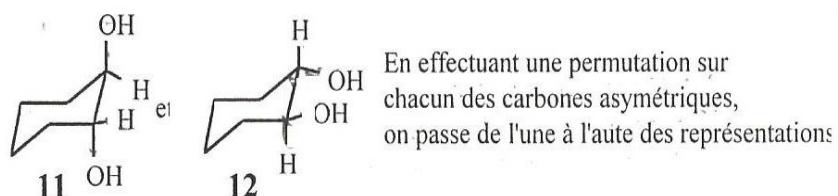
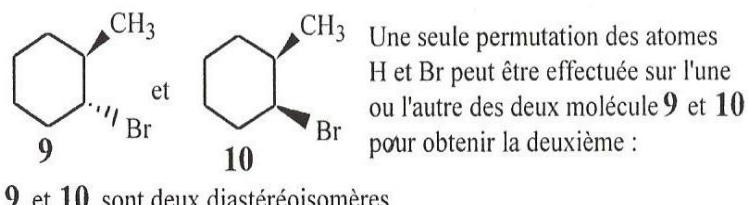
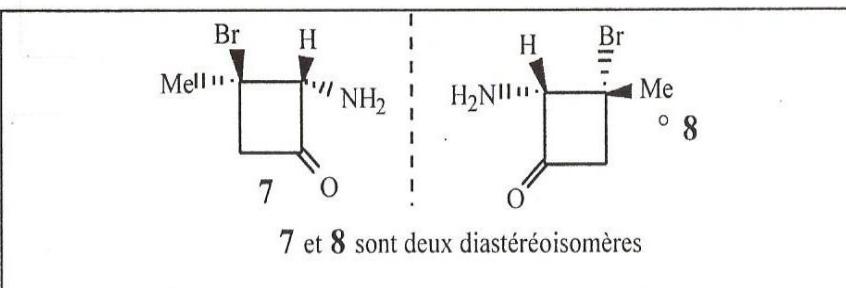
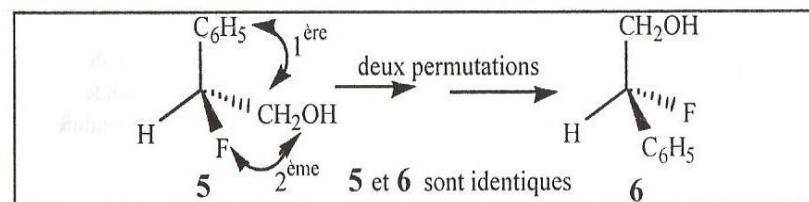
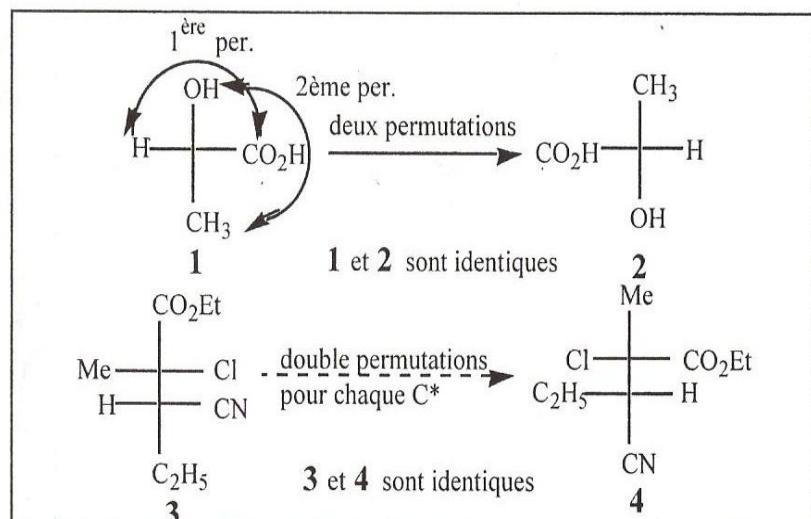
Les différentes conformations stables d'une même molécule sont des conformères ou rotamères.

***Enantiomères** : voir exercice n° 15 chapitre III.

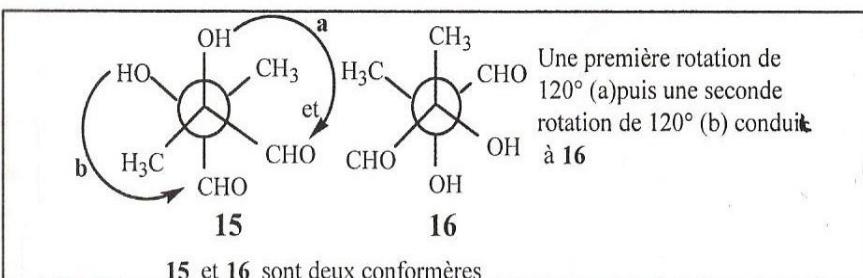
***Diastéréoisomères** : voir exercice n° 15 chapitre III.

Remarque : que se soit en projection de Fischer ou de Newman ou dans l'espace :

- un nombre impair de permutations de deux substituants d'un carbone asymétrique, transforme une configuration en son énantiomère;
- un nombre pair de permutations ne change pas la configuration.

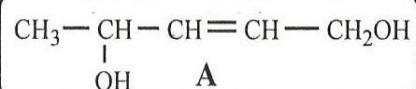


----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



----- Exercice n° 17 -----

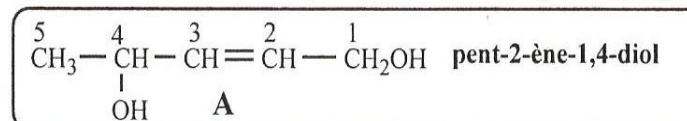
Soit le composé A suivant :



- Nommer le composé A suivant la nomenclature officielle.
- Représenter tous les stéréoisomères correspondant à A.
- Donner le nom complet de chacun de ces stéréoisomères et indiquer la relation de diastéréoisomérie ou d'énanthiomérie qui existe entre eux deux à deux.

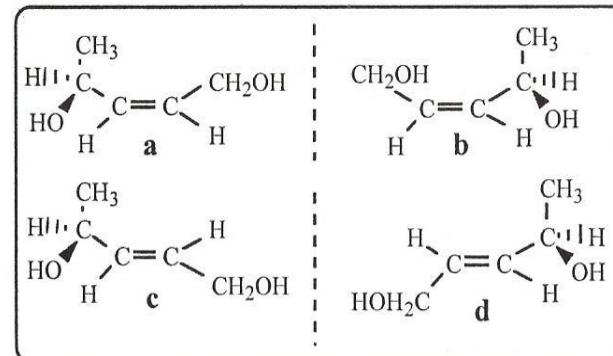
----- Corrigé n° 17 -----

a)



- Le composé A possède un C*, pouvant avoir une configuration R ou S, donc $2^1 = 2$ isomères optiques, et une double liaison carbone-carbone, disubstituée, pouvant avoir la configuration Z ou E; donc la molécule possède quatre stéréoisomères de configurations.

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



c) a : (Z) 4S-pent-2-ène-1,4-diol b : (Z) 4R-pent-2-ène-1,4-diol

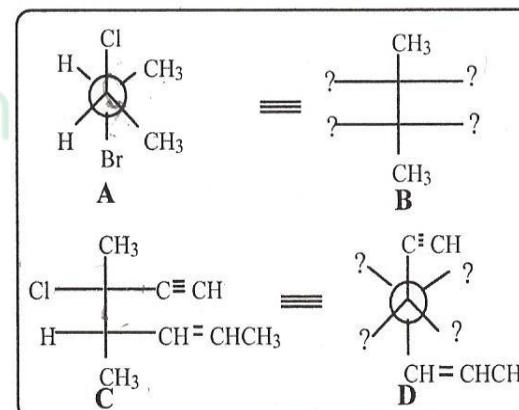
c : (E) 4S-pent-2-ène-1,4-diol d : (E) 4R-pent-2-ène-1,4-diol

a et b, c et d sont deux couples d'énanthiomères.

a et c, a et d, b et c, b et d sont des diastéréoisomères.

----- Exercice n° 18 -----

Compléter les représentations suivantes :

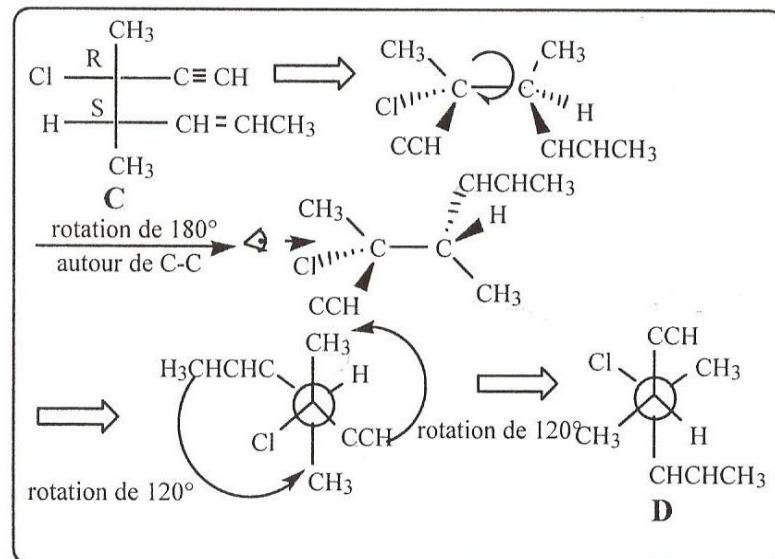
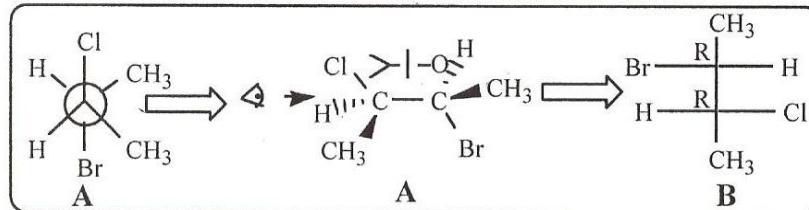


Indiquer, pour chacun des carbones asymétriques, la configuration R ou S.

----- Corrigé n° 18 -----

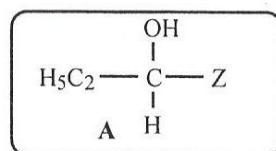
Pour passer de A à B, il est préférable de passer par la représentation spatiale de A :

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



Exercice n° 19-----

Soit la molécule ci-dessous :



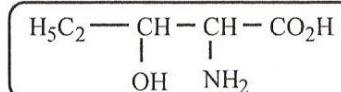
- Donner tous les substituants "Z" de sorte que A soit achirale.
- Pour $Z = -\text{CHNH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, représenter tous les stéréoisomères isolables de A en projective.
- Déterminer la configuration absolue de l'un des stéréoisomères de A et en déduire celles des autres stéréoisomères.

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----

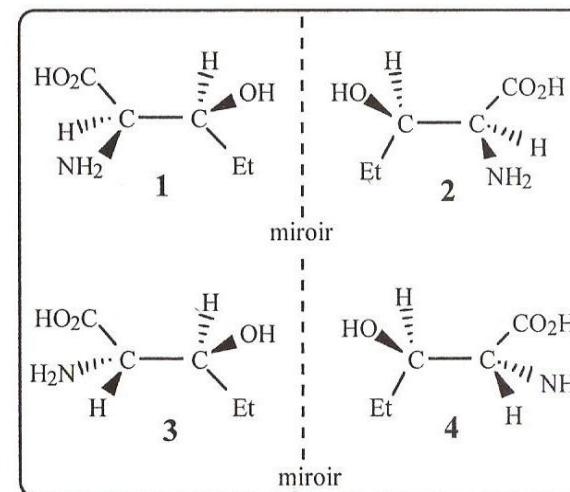
- Représenter en projections de Newman et de Fischer les stéréoisomères de A.
- A partir de la représentation selon Newman d'un stéréoisomère quelconque, dire s'il est séquentiel thréo ou séquentiel érythro en justifiant votre réponse.

-----Corrigé n° 19-----

- Pour que A soit achirale il faut que $Z = -\text{OH}$ ou $-\text{H}$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$.
- Lorsque $Z = -\text{CHNH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, la formule semi-développée de A devient :



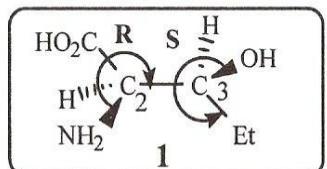
Cette molécule possède deux carbones asymétriques donc le nombre de configurations maximum possibles est $2^2 = 4$. Les représentations en projective des différents stéréoisomères sont :



- Configuration absolue des carbones asymétriques du stéréoisomère 1 .

Le classement des substituants, selon les règles séquentielles des carbones 2 et 3 est :

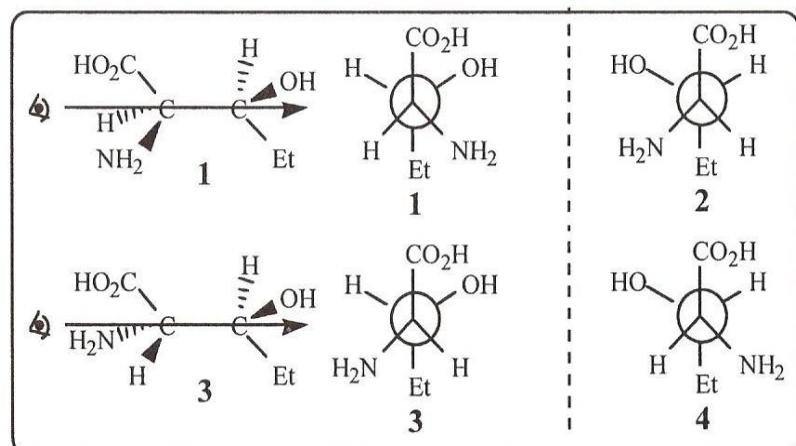
- pour C_2 : $-\text{NH}_2 > -\text{CO}_2\text{H} > -\text{CHOEt} > \text{H}$;
- pour C_3 : $-\text{OH} > -\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H} > -\text{Et} > \text{H}$.



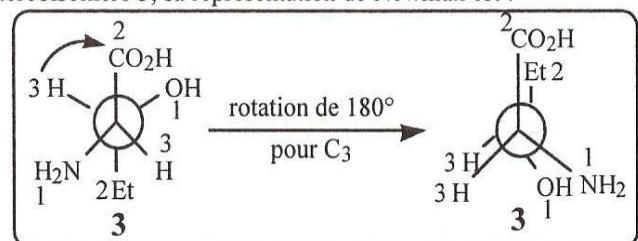
Configuration absolue des carbones asymétriques de 2, 3 et 4 :

- 2 est l'énantiomère de 1 d'où la configuration (2S, 3R);
- 3 est diastéréoisomère de 1, les positions de -NH_2 et -H sont différentes sur le carbone C_2 d'où la configuration (2S, 3S);
- 4 est énantiomère de 3 d'où la configuration (2R, 3R).

d) représentation de Newman des différents stéréoisomères :



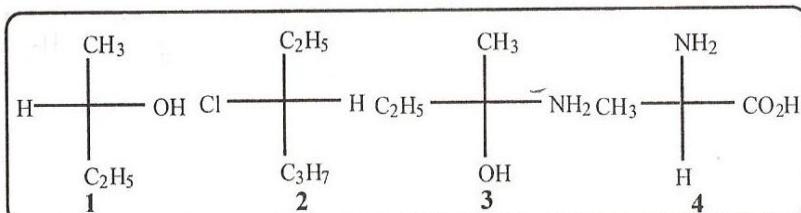
e) Soit le stéréoisomère 3, sa représentation de Newman est :



Dans la représentation de Newman éclipsée de 3 les substituants de même ordre de priorité de C_2 et de C_3 sont en vis-à-vis d'où le stéréoisomère 3 est séquentiel Erythro.

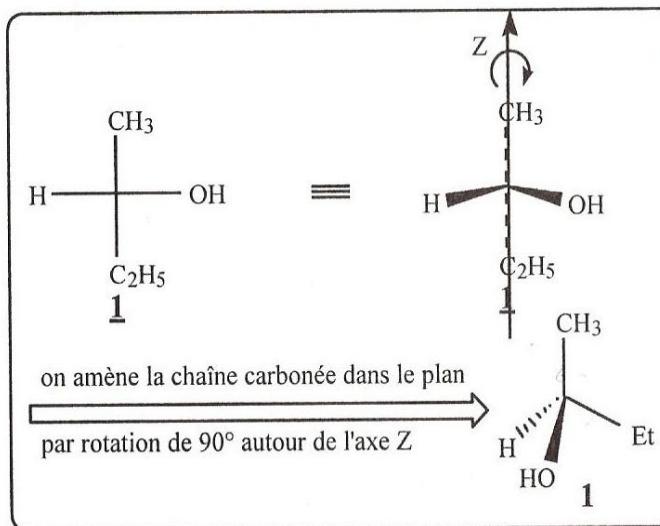
Exercice n° 20

Donner la représentation dans l'espace (en projective) des composés suivant en indiquant leur configuration absolue (R ou S).



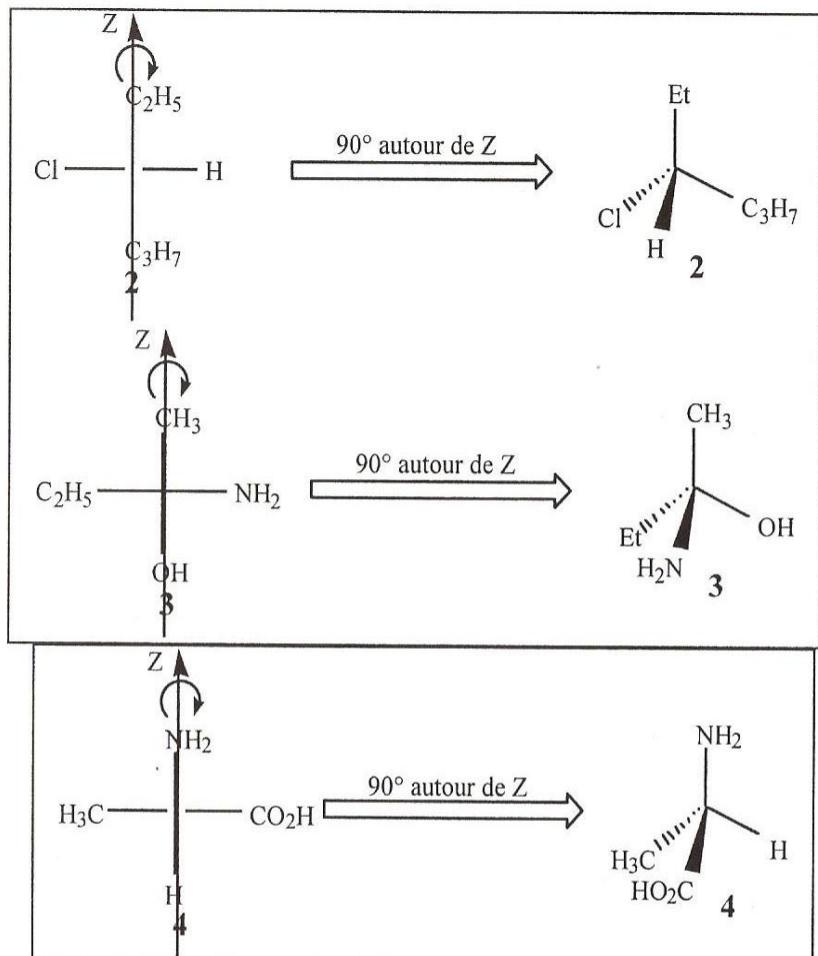
Corrigé n° 20

Représentation en projective des différents composés :



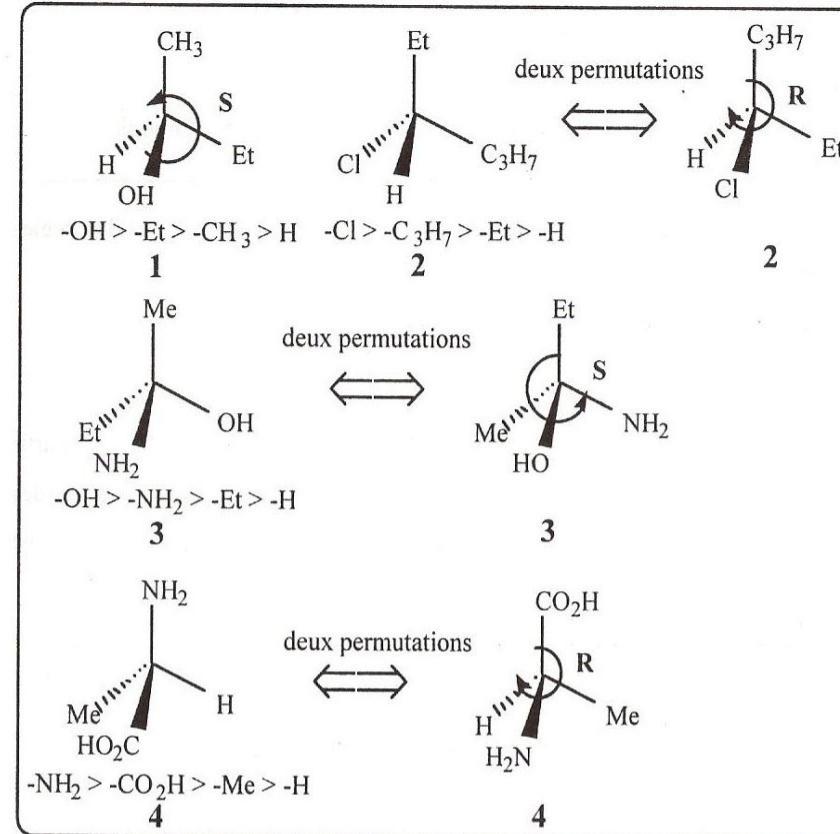
Par application du même type de rotation aux composés 2, 3 et 4 on obtient les représentations en projective suivantes :

----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



Détermination de la configuration absolue (R ou S) de chaque composé :

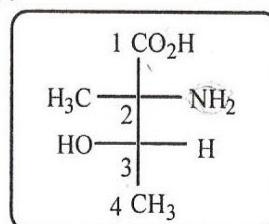
----- RELATION DE STRUCTURE DANS UNE MOLECULE ORGANIQUE -----



N.B. : dans le cas des composés 2, 3 et 4, on effectue un nombre pair de permutations pour amener en arrière du plan le substituant minoritaire.

----- Exercice n° 21 -----

On considère l'acide 2-amino-3-hydroxy-2-méthylbutanoïque dont la représentation de Fischer est :



a) Donner la configuration absolue (R ou S) des carbones asymétriques en justifiant votre réponse.

b) Représenter son énantiomère en projection de Newman :

- s'agit-il d'une forme érythro ou thréo;

- représenter en Newman, une conformation stable, privilégiée de ce produit.

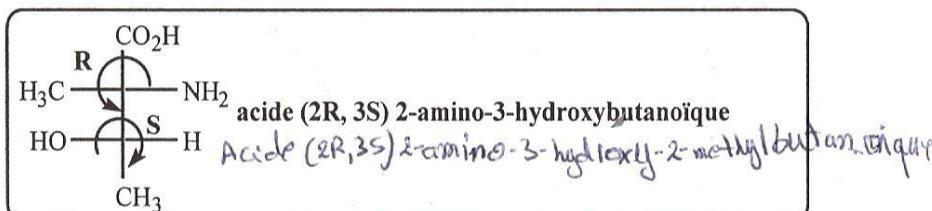
----- Corrigé n° 21 -----

a) Le classement des substituants des carbones asymétriques, selon les règles séquentielles est :

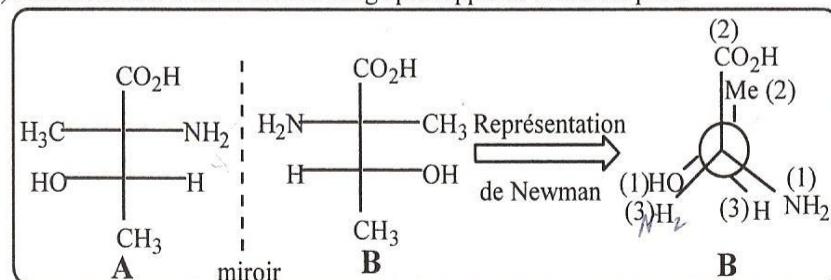
- C*₂ : -NH₂ > -CO₂H > -CHOHCH₃ > H;

- C*₃ : -OH > -CH₃NH₂CO₂H > -CH₃ > H.

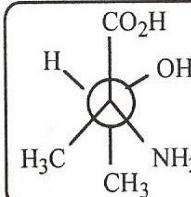
La configuration absolue des C* peut être déterminée directement à partir de la représentation de Fischer. Mais, il faut être prudent car dans la plus part des cas, le substituant minoritaire est vers l'observateur : la configuration réelle est l'inverse de celle observée.



c) L'énantiomère **B** de **A** est son image par rapport à un miroir plan.



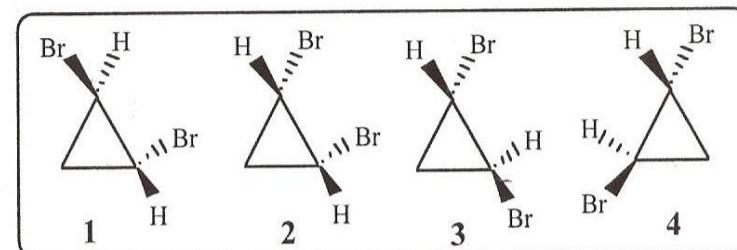
Les substituants de mêmes ordres de priorité, des deux C* de **B**, ne peuvent pas se mettre en vis-à-vis quelle que soit le type de rotation effectuée autour de la liaison C₂-C₃ ==> **B** est l'isomère séquentiel thréo.



Conformation stable à cause de l'existence de la liaison hydrogène

----- Exercice n° 22 -----

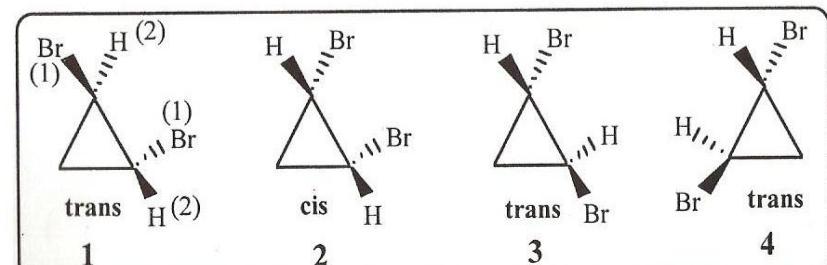
Soit la série des composés, dérivé du cyclopropane, ci-dessous :



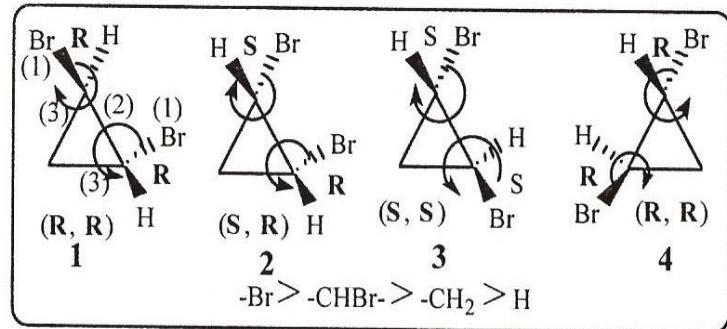
- a) Donner les configurations cis-trans des composés ci-dessus.
 b) Déterminer la configuration absolue de chaque carbone asymétrique des différents composés.
 c) Préciser, s'il y a lieu, le lien stéréochimique pour les couples : (1, 2), (1, 3) et (1, 4).

----- Corrigé n° 22 -----

- a) On considère le cyclopropane plan et on détermine la configuration cis-trans par rapport au plan de ce cycle. Les règles de détermination des configurations dans le cas des oléfines, sont également applicables dans ce cas. Le classement par ordre de priorité des substituants est indiqué sur la molécule 1.



b) Configurations absolues des C* :



c) (1, 2) sont diastéréoisomères;

(1, 3) sont énantiomères;

(1, 4) sont identiques.

exosup.com

CHAPITRE IV

REPARTITION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES
ORGANIQUES :

EFFETS INDUCTIFS ET EFFETS MESOMERES

Chapitre IV

**REPARTITION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES
ORGANIQUES :
EFFETS INDUCTIFS ET EFFETS MESOMERES**

La distribution interne des électrons au sein d'une molécule peut présenter des sites riches en électrons (sites nucléophiles) et des sites déficitaires en électrons (sites électrophiles). Il est donc utile de pouvoir connaître la répartition des charges au niveau des différents atomes constitutifs d'une molécule donnée.

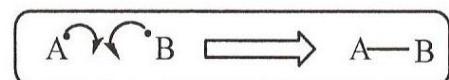
I) Les différents types de liaisons en chimie organique

En chimie organique, seuls les électrons de valence (électrons de la couche externe) interviennent dans la formation des liaisons chimiques.

1- Liaison simple

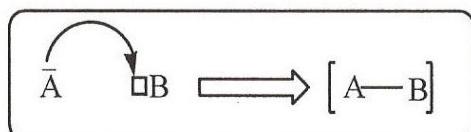
Une liaison chimique résulte de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes identiques ou différents. Cette liaison peut être créée de deux façons différentes :

* chacun des deux atomes, engagés dans la liaison, fournit un des électrons du doublet de la liaison:



Il s'agit d'une liaison purement covalente.

* le doublet électronique est fourni par l'un des deux atomes en question, il s'agit de la liaison dative ou de coordinence.



2- Liaisons multiples.

Les deux atomes peuvent mettre en commun plus de deux électrons (quatre ou même six électrons), ils sont alors liés par une double ou une triple liaison; l'une de ces liaisons est obligatoirement une liaison sigma (σ) l'autre ou les deux autres sont des liaisons pi (π). Les liaisons σ et π diffèrent par la manière dans se recouvrent les orbitales atomiques qui leur donnent naissance.

a) Liaison sigma σ .

La liaison σ résulte d'un recouvrement axial des orbitales atomiques des deux atomes engagés dans la liaison.

Exemple :

Les quatre liaisons entre le carbone et les quatre hydrogènes du méthane sont des liaisons σ .

b) Liaison π .

Cette liaison résulte d'un recouvrement latéral entre deux orbitales p (p_x et p_y ou p_z et p_z) des deux atomes en question.

Exemple :

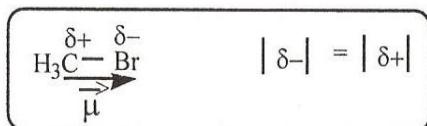
La liaison π entre deux atomes de carbone d'un alcène résulte d'un recouvrement latéral des deux orbitales p_x ou p_y ou encore p_z des deux atomes.

II) Polarisation, moment dipolaire et polarisabilité des liaisons

1- Polarisation des liaisons

Le doublet électronique d'une liaison covalente entre deux atomes identiques, se trouve à égale distance des deux atomes. Cependant, si les deux atomes sont différents, le doublet électronique est déplacé vers l'atome le plus électronégatif, on dit alors que la liaison est polarisée. Dans ce dernier cas, on se trouve dans une situation où l'atome le plus électronégatif est chargé négativement avec une charge δ^- et l'autre atome positivement avec une charge δ^+ . La liaison ressemble à un dipôle et est caractérisée par son moment dipolaire μ exprimé en

Debye. δ n'a pas de signification quantitative précise, il correspond à une fraction de charge inférieure à l'unité, positive ou négative.



2- Moment dipolaire

En physique, le moment dipolaire d'un dipôle est donné par la relation $\mu = q \cdot d$ où q est la charge et d la distance entre les deux pôles du dipôle. En chimie ce dipôle est orienté de la charge positive vers la charge négative. Dans le cas d'une molécule diatomique $\mu = |\delta+| \cdot d$ avec d : longueur de liaison.

Nous avons vu ci-dessus que toute liaison chimique liant deux atomes d'électronégativité différente est polarisée, donc elle possède un moment dipolaire individuel. Le moment dipolaire global d'une molécule polyatomique est la résultante vectorielle des moments dipolaires individuels de liaisons. En pratique c'est la mesure du moment dipolaire qui permet de calculer la valeur de la charge δ lorsque on connaît la longueur de liaison.

3- Polarisabilité d'une liaison

On appelle polarisabilité d'une liaison apolaire sa capacité à créer un dipôle induit sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Elle traduit l'aptitude que possède le nuage électronique de la liaison de se déformer sous une influence extérieure due à la proximité d'un champ électrique.

Une molécule apolaire est dite polarisable si elle devient polaire lorsqu'elle est soumise à l'action d'un champ électrique extérieur.

III) Effet Inductif et effet Mésomère

1- Effet Inductif

L'effet de polarisation permanente exercé sur un doublet électronique σ par un atome ou groupe d'atomes (attraction ou répulsion) est appelé effet inductif.

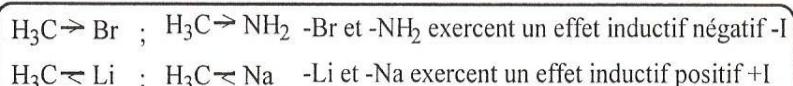
L'expérience montre que l'attraction d'un doublet σ par l'atome le plus électronégatif se perçoit également par les doublets électroniques des liaisons voisines. Ainsi, la présence d'un atome (ou groupe d'atomes) "B" électroattracteur ou un atome (ou groupe d'atomes) "A" électrodonneur sur une chaîne carbonée polarise non seulement la liaison C-B ou C-A mais aussi les liaisons C¹-C², C²-C³, C³-C⁴...



On montre que cet effet décroît rapidement avec la distance et est pratiquement nul au-delà de trois ou quatre liaisons; C'est cet effet exercé le long d'une chaîne de liaisons σ que l'on appelle effet inductif.

L'effet inductif est un effet spécifique aux liaisons σ reliant deux atomes d'électronégativité différente; il peut être positif ou négatif selon l'électronégativité de l'atome ou du groupe d'atomes qui l'exerce. Les éléments plus électronégatifs que le carbone exercent un effet inductif attracteur noté -I alors que ceux qui sont moins électronégatifs exercent un effet inductif donneur +I.

Exemples



Remarque

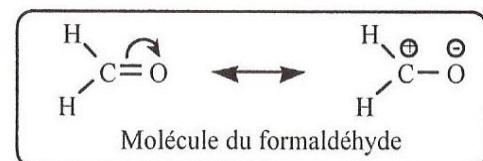
L'atome d'hydrogène est pris comme atome de référence exerçant un effet inductif nul : l'électronégativité de l'hydrogène est très proche de celle du carbone et par conséquent la liaison C-H est très peu polarisée ($\mu = 0,3 \text{ D}$). Par contre une liaison C-F par exemple sera très polarisée ($\mu = 1,51 \text{ D}$).

2- Effet Mésomère ou effet de Résonance

L'effet mésomère ou l'effet de résonance s'observe dans les molécules ou les ions non saturés et se transmet par les électrons π ou n . Il s'agit d'un déplacement

d'électrons des liaisons π et π conjuguées. Dans l'écriture d'une forme limite on considère les atomes fixes.

Exemple

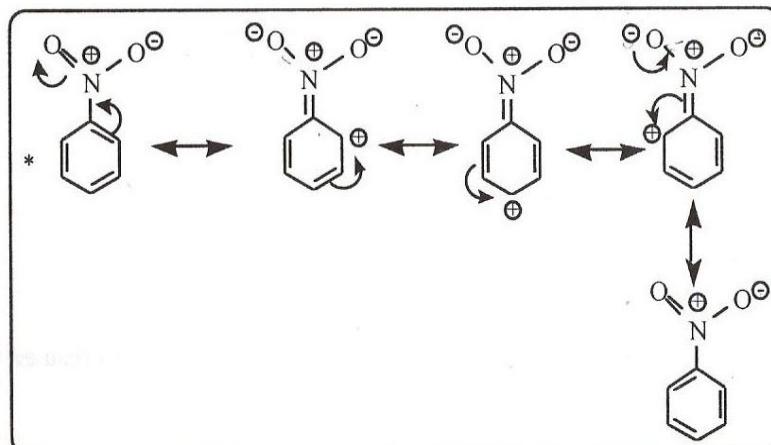
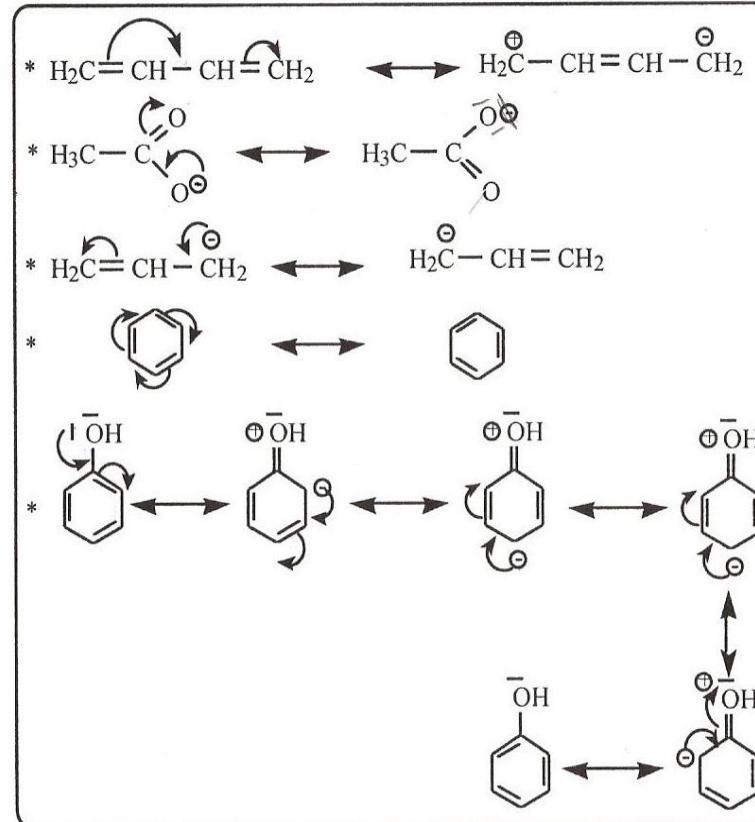


On dit que la molécule de formaldéhyde possède deux formes limites ou deux formes mésomères ou encore deux formes de résonances; il y a entre ces formes une relation de mésomérie ou de résonance.

Les formes limites d'une molécule sont liées entre elles par une flèche à double pointe (\longleftrightarrow) qui est totalement différente d'un équilibre chimique.

La délocalisation électronique sur les différents atomes constitutifs d'une molécule contribue à sa stabilité, l'énergie de stabilisation étant d'autant plus élevée que la dispersion des charges est importante. Il en résulte que l'énergie de stabilisation d'une molécule est d'autant plus élevée que cette molécule possède un plus grand nombre de formes limites.

Exemples de délocalisations électroniques



3- Effet électronique global

Il se peut qu'un atome (ou groupe d'atomes) exerce simultanément un effet inductif et un effet mésomère, on dit qu'il exerce un effet électronique global correspondant à la superposition des deux effets I et M. Cet effet global ne peut être observé qu'à l'intérieur d'un système conjugué.

Le groupement nitro ($-\text{NO}_2$), par exemple, est un groupe à effet $-I$ (l'électronégativité de l'azote est légèrement supérieure à celle du carbone) et effet $-M$; les deux effets sont exercés dans le même sens. Le groupe nitro doit être considéré globalement comme un groupe électroattracteur ($-I$, $-M$) extrêmement puissant.

Par contre dans le cas du groupement amine ($-\text{NH}_2$) ces deux effets $-I$ et $+M$ sont de sens opposé. Dans ce cas et généralement, lorsque un atome (ou groupe d'atomes) exerce un effet mésomère de signe contraire à celui de son effet inductif, l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif.

IV) Utilité et application des effets électroniques

La connaissance des effets électroniques est indispensable à l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, ils peuvent être également exploité, qualitativement, pour comparer les forces des acides et des bases.

1- Comparaison de la force des acides

Un acide minéral HA est d'autant plus fort que la liaison H-A est plus polarisée. Dans le cas des acides organiques RCOOH la liaison O-H est toujours polarisée car l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Cependant, l'environnement qui agit par effet inductif ou/et mésomère peut accentuer ou atténuer cette polarisation.

* Cas des acides carboxyliques

L'équilibre de dissociation d'un acide organique soluble dans l'eau est :



La constante d'équilibre K , noté dans ce cas K_a (constante d'acidité) est :

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad Pk_a = -\log K_a$$

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est plus grand c'est-à-dire son PK_a est plus petit.

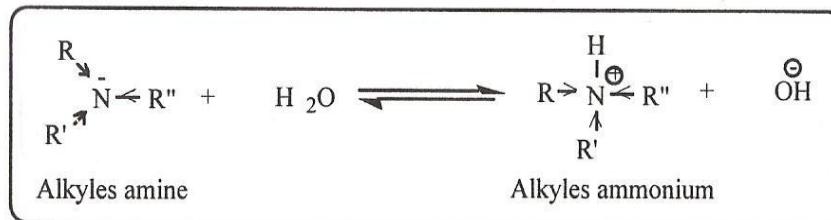
Exemple

L'expérience montre que l'acidité des acides chloroacétique (mono, di et trichloroacétique) est plus élevée que celle de l'acide acétique et qu'elle croît en fonction du nombre croissant d'atomes de chlore fixés sur l'atome de carbone en alpha du carbonyle. Les Pk_a de l'acide acétique, l'acide monochloroacétique, l'acide dichloroacétique et de l'acide trichloroacétique sont respectivement 4,76; 2,85; 1,48; 0,7. Cette constatation expérimentale est due à l'effet inductif négatif exercé par le chlore sur le carbone adjacent : il est d'autant plus intense que le nombre de chlore est élevé.

* Cas des amines

Les amines tout comme l'ammoniac sont des bases au sens de Brönsted.

Dans les amines aliphatiques, l'augmentation de la basicité est liée à la présence de groupe(s) alkyle(s) électrodonneur(s). En effet, la présence de groupes alkyles sur une amine augmente la densité électronique sur l'azote, rendant la paire électronique libre, la rendant mieux apte à capturer le proton. D'une autre manière, la présence de groupes alkyles sur un ion ammonium stabilise la charge positive sur l'ensemble du cation, rendant ce dernier plus stable.



Par exemple, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ est plus basique que H_2NCH_3 qui est plus basique que NH_3 .

*Cas d'un alcool ROH et H₂O

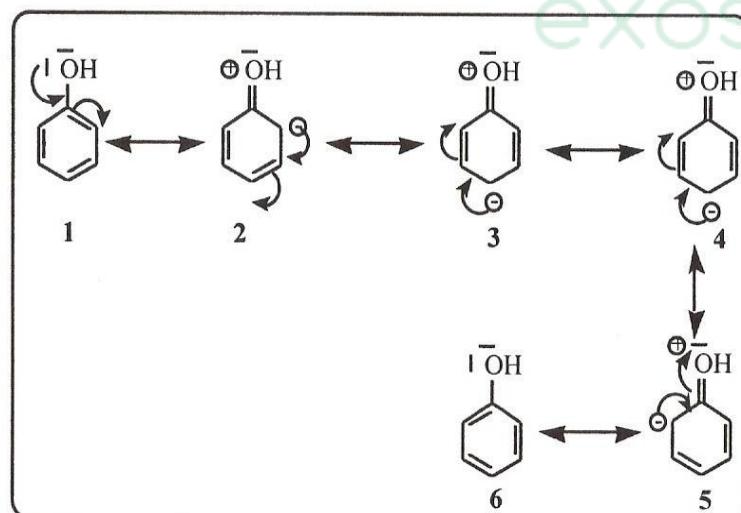
Le sens de l'effet inductif exercé par l'oxygène des deux molécules est schématisé ci-dessous :



L'alcool ROH est un acide plus faible que l'eau car le groupement alkyle "R" exerce un effet inductif +I ce qui diminue la polarisation de la liaison O-H.

* Cas du phénol et H_2O

Dans le cas du phénol l'effet mésomère +M du groupe O-H permet d'écrire les formes limites :

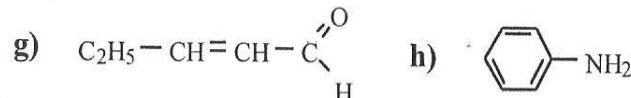
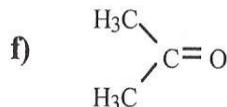
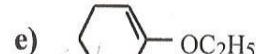
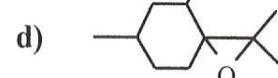
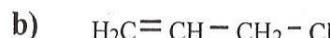


On remarque bien que dans les formes limites 2, 3, 4 et 5 l'oxygène porte une charge positive, la densité électronique sur l'oxygène est affaiblie par effet $+M$ ce qui renforce l'attraction exercée par l'oxygène sur le doublet électronique de la liaison O-H donc le phénol est plus acide que l'eau.

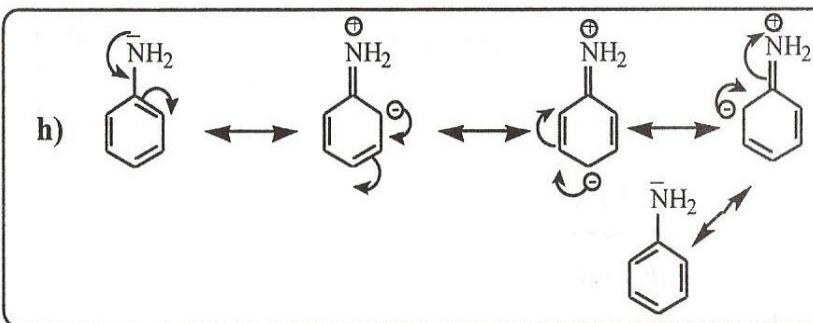
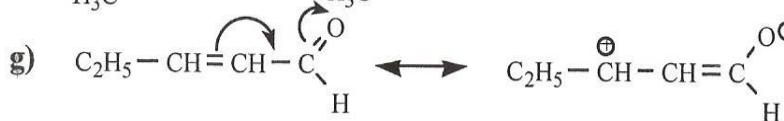
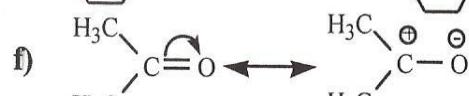
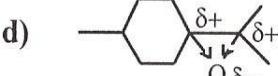
* * * *

----- Exercice n° 1 -----

Identifier les sites riches (sites nucléophiles) et les sites déficitaires (sites électrophiles) en électrons dans les molécules ci-dessous :



----- Corrigé n° 1 -----



----- Exercice n° 2 -----

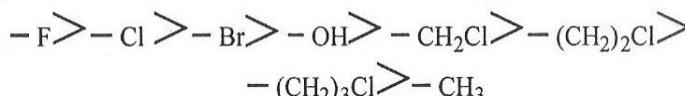
a) Classer les atomes et groupements d'atomes ci-dessous par ordre d'effet inductif "-I" décroissant :



b) Une mesure des PK_a de l'acide 2-chloroacétique et de l'acide propanoïque donne respectivement les valeurs : 2,86 et 4,88. Justifier ces valeurs par rapport à celle du PK_a de l'acide acétique qui est égal à 4,76.

----- Corrigé n° 2 -----

a) L'effet inductif varie dans le même sens que l'électronégativité. Ainsi, un atome exerce un effet inductif -I important lorsque son électronégativité est élevée et qu'il est proche du site considéré. Le classement des atomes et groupements d'atomes ci-dessous par effet -I décroissant est :



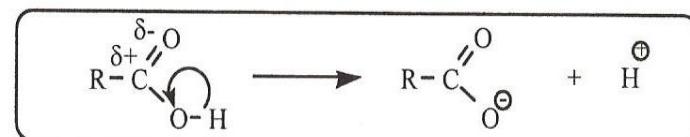
b) Les acides carboxyliques sont des acides faibles. En solution dans l'eau, un acide carboxylique conduit à un équilibre chimique caractérisé par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité et noté K_a ($\text{PK}_a = -\log \text{K}_a$).



$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^\ominus][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{PK}_a = -\log K_a$$

La force de l'acide (c'est-à-dire sa tendance à libérer les protons) dépend de sa constante d'acidité K_a : plus l'acide est fort, plus son K_a est grand et plus son PK_a est petit.

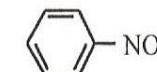
Dans un acide organique l'attraction des électrons par l'oxygène du groupement carbonyle laisse apparaître une charge $\delta+$ sur le carbone fonctionnel, pour compenser cette charge, le doublet de la liaison C-OH se déplace vers le carbone en favorisant le déplacement de doublet électronique de la liaison O-H vers l'oxygène ce qui facilite la libération du proton :



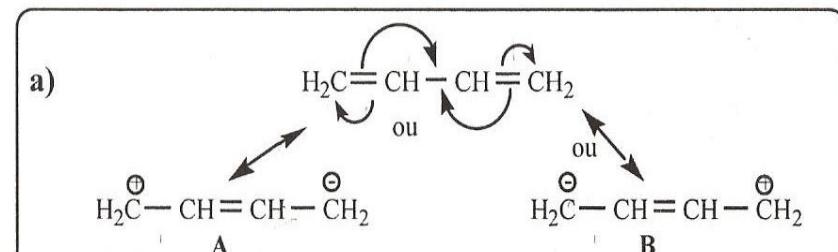
Si le groupement "R" est attracteur d'électrons (cas du groupement ClCH_2-) la charge $\delta+$ devient plus importante et par conséquent la rupture de la liaison O-H est plus facile d'où l'acide $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ est plus acide que l'acide acétique $\text{H}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Par contre si le groupement "R" est donneur d'électron, la tendance à une compensation de la charge $\delta+$ du carbone fonctionnel, par ce groupement, aura lieu et la rupture de la liaison O-H est défavorisée, l'acide est donc plus faible, d'où l'acide $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ est moins acide que $\text{H}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

----- Exercice n° 3 -----

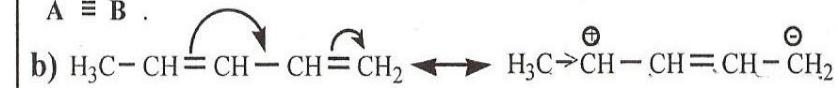
Ecrire les formes mésomères limites des composés ci-dessous :

- | | |
|---|---|
| a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| c) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ |
| e) $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | f) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{CH}_3$ |
| g) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}_2$ | h) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ |
| i) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Br}$ | j)  |

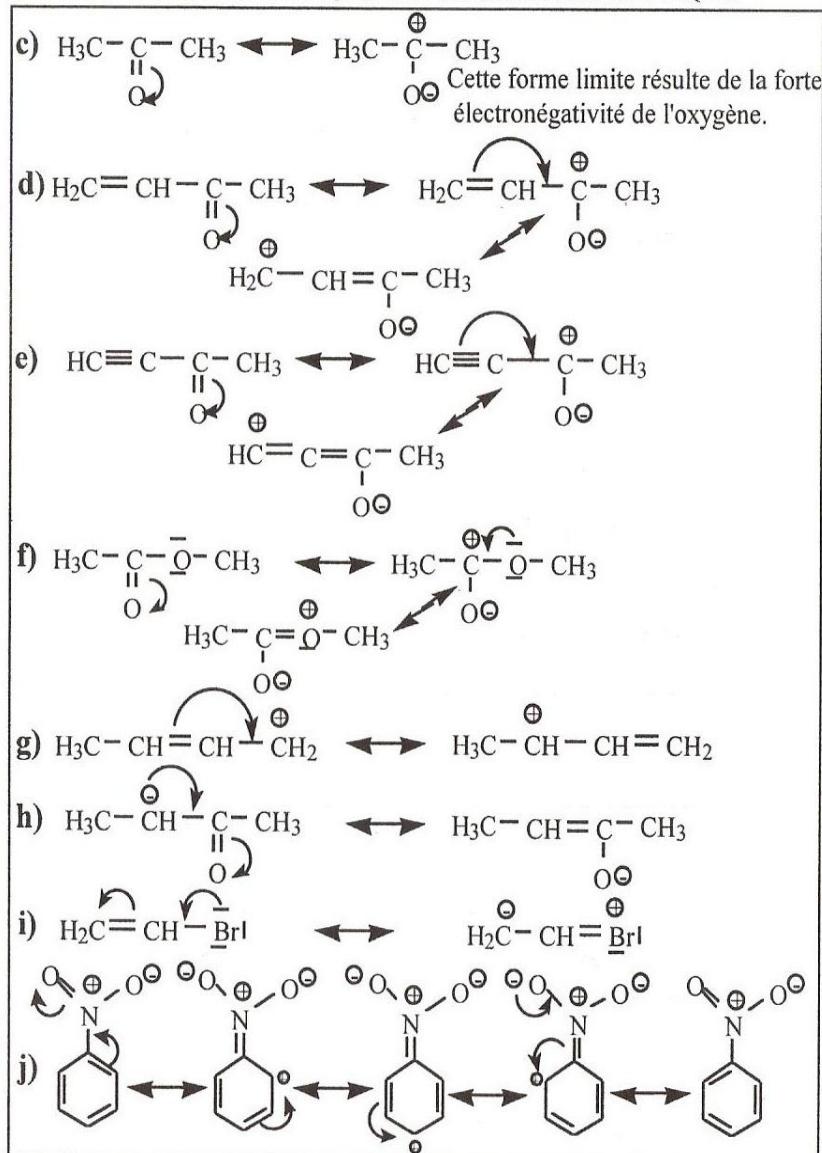
----- Corrigé n° 3 -----



La symétrie de la molécule du buta-1,3-diène ne permet pas de distinguer les deux délocalisations électroniques. On obtient donc la même forme limite $\text{A} \equiv \text{B}$.

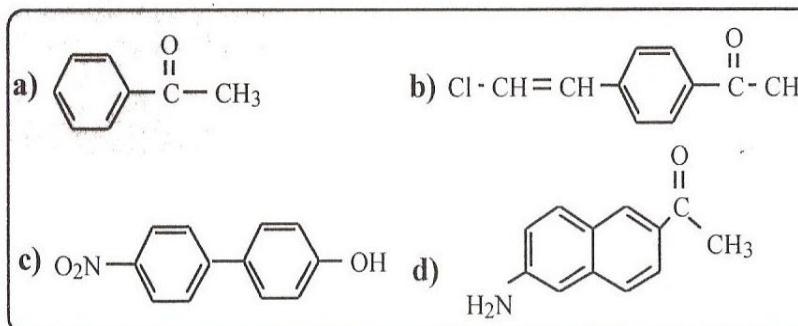


L'effet inductif $+I$ du méthyle rend impossible l'autre forme limite correspondant à l'apparition d'un carbanion secondaire



Exercice n° 4

Soient les composés ci-dessous :

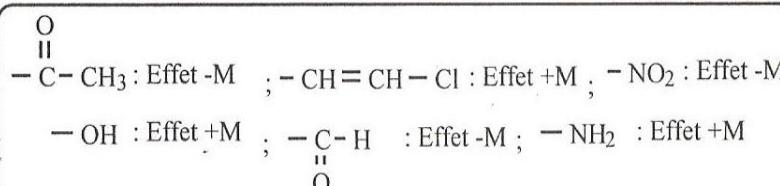


a) Préciser la nature de l'effet mésomère (-M ou +M) que peuvent exercer les substituants du(es) cycle(s) aromatique(s) de ces composés.

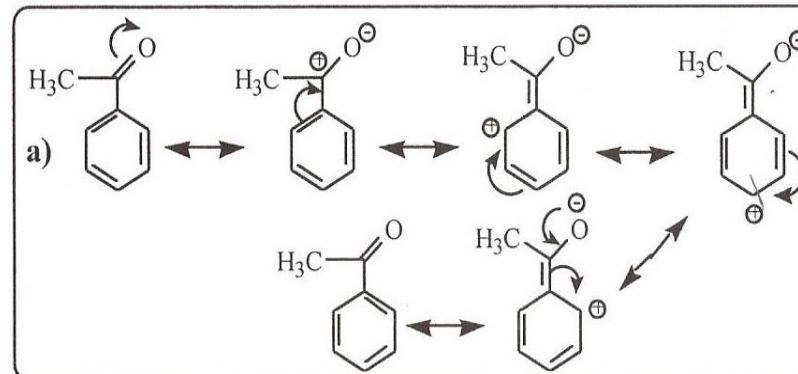
b) Ecrire les formes limites de chacun de ces composés.

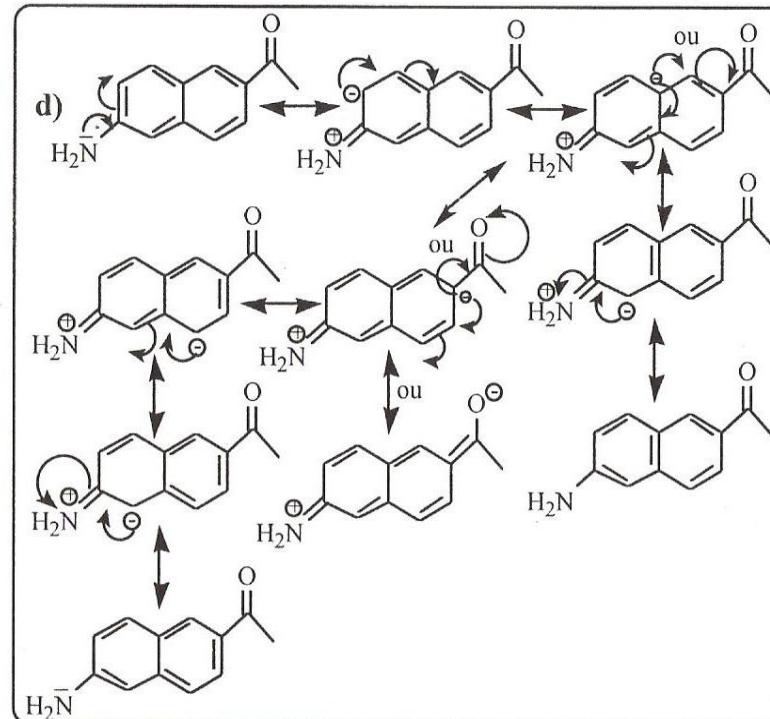
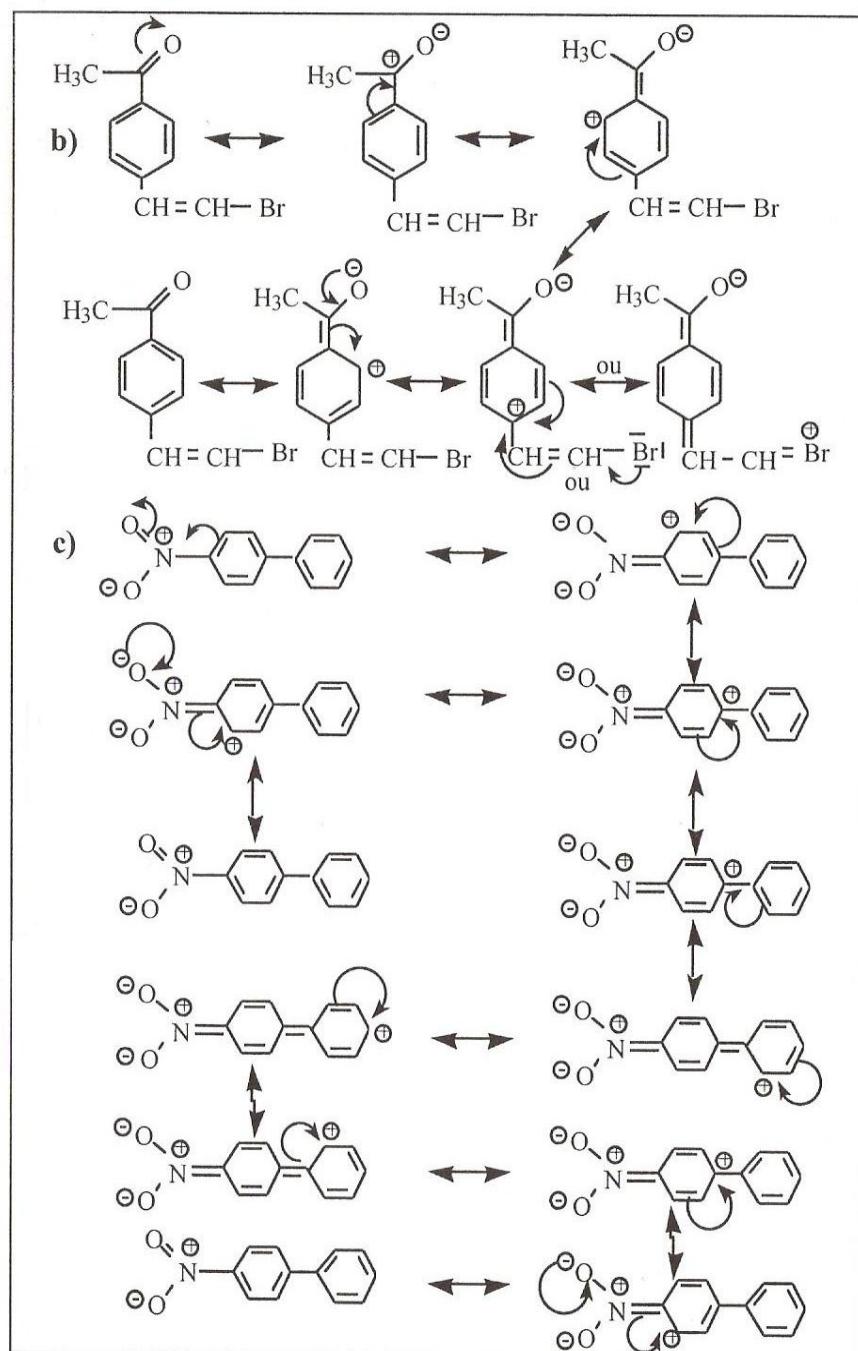
Corrigé n° 4

a) Les effets -M et +M des différents substituants :



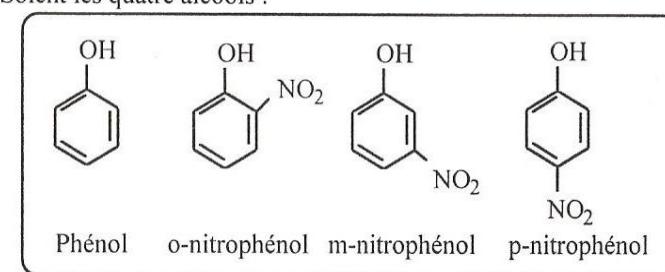
b) Les formes limites de chacun des composés





Exercice n° 5

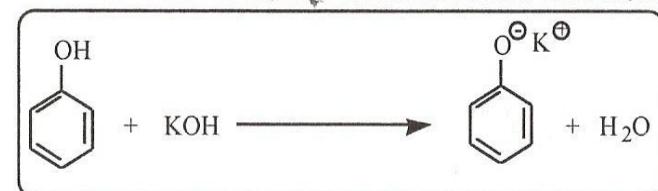
Soient les quatre alcools :



Attribuer à chacun de ces composés la valeur de PK_a correspondante : PK_a :
7,15; 7,17; 8,28; 9,9.

----- Corrigé n° 5 -----

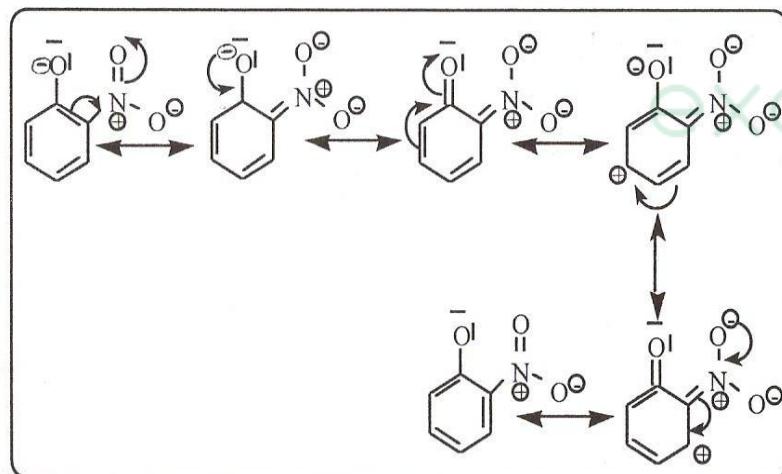
Le phénol est un acide faible. En effet, son traitement par une base forte comme NaOH ou KOH conduit à la formation de phénate et de l'eau :



Cette acidité est due à la conjugaison d'un des doublets électronique non liants de l'oxygène avec les électronénaire.

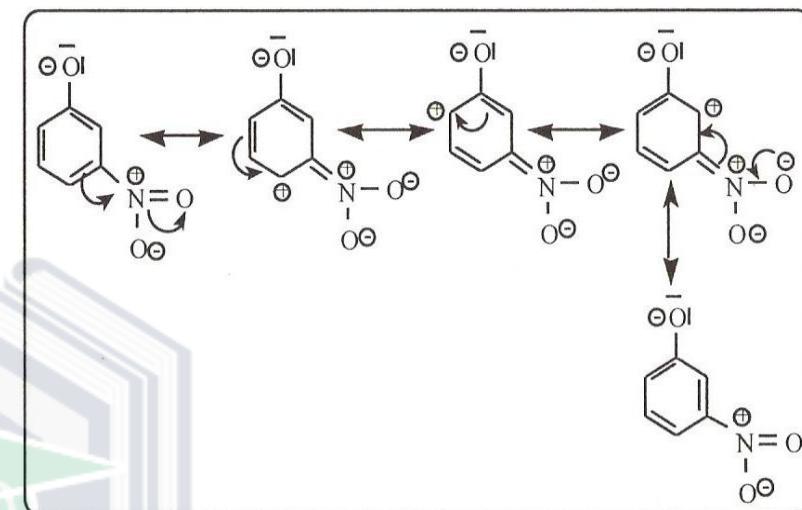
La substitution d'un hydrogène du cycle benzénique du phénol par un groupement nitro (groupement attaquant d'électrons par effet $-M$) ne peut qu'accentuer la polarisation de la liaison O-H et par conséquent augmenté l'acidité de nitrophénol correspondant. Ainsi, le $PK_a = 9,9$ ne peut correspondre qu'au phénol. Cependant, la position du groupement nitro, par rapport au groupement hydroxyle, a un effet considérable sur cette acidité.

Afin d'attribuer les PK_a aux trois nitrophénols, nous comparons la stabilité de leurs bases conjuguées : Une base sera d'autant plus stable (moins forte) qu'elle possèdera plus de formes limites.

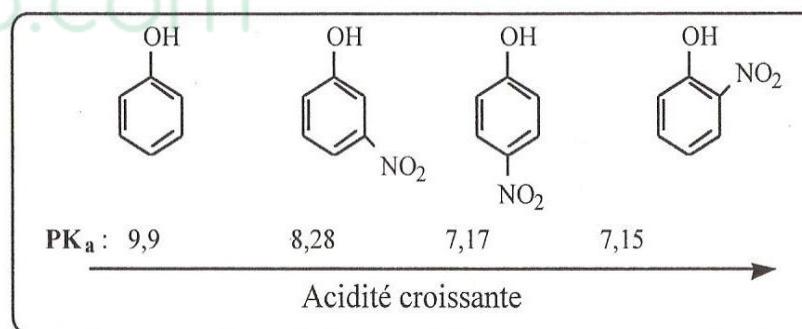


Les formes limites ci-dessus montrent bien la participation du doublet électronique de l'oxygène ($-O^-$) dans la délocalisation électronique. Le groupement nitro est donc en bonne position. Il en est de même lorsque le groupement nitro

occupe la position para. Cependant, dans le cas de m-nitrophénate le doublet électronique de l'oxygène ne participe pas à la délocalisation électronique comme le montrent les formes limites suivantes :



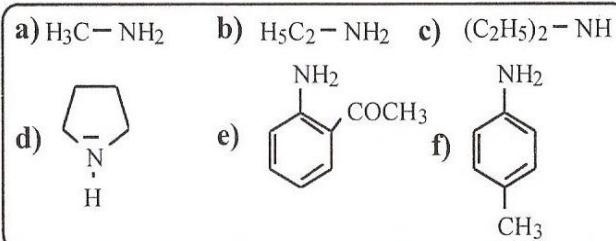
Donc le m-nitrophénate est une base moins stable (plus forte) que o-nitrophénate et le p-nitrophénate. Le m-nitrophénol est un acide faible par rapport au para et ortho-nitrophénol, D'où le classement :



Exercice n° 6

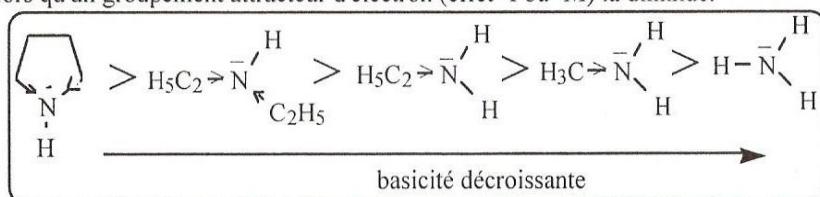
Classer les amines suivantes par ordre de basicité décroissante :

----- REPARTITION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES ORGANIQUES -----



----- Corrigé n° 6 -----

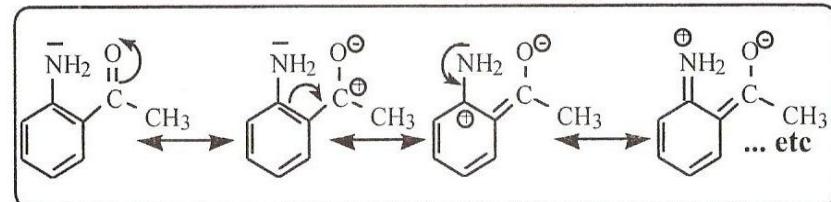
Les amines sont des bases de Lewis, leur basicité est due au doublet électronique non liant (libre) de l'atome d'azote. Cette basicité peut être accentuée ou atténuée, selon la nature des groupements directement liés à l'atome d'azote, par l'augmentation ou la diminution de la densité électronique au niveau de cet atome. Ainsi, un groupement électrodonneur (par effet $+I$ ou $+M$) augmente cette basicité, alors qu'un groupement attracteur d'électron (effet $-I$ ou $-M$) la diminue.



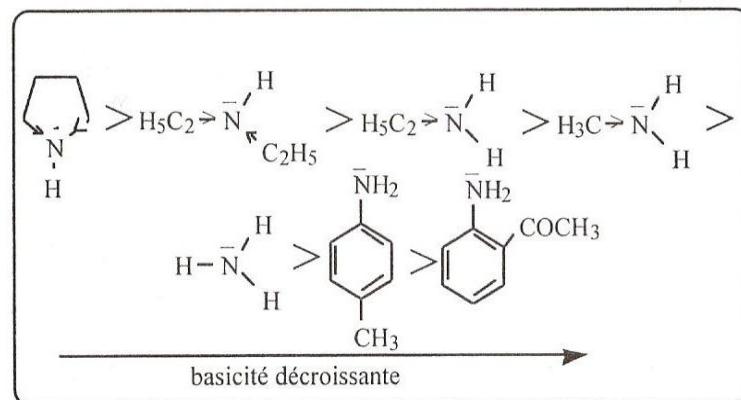
La molécule (d) est plus basique que $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ car dans cette dernière les deux groupements éthyles sont mobiles et par conséquent peuvent masquer le doublet électronique libre de l'atome d'azote.

Le p-méthylaniline est plus basique que l'o-acylaniline. En effet, le groupement acyle est fortement attracteur d'électron par effet mésomère et sa position en ortho diminue davantage la densité électronique sur l'atome d'azote dont le doublet électronique libre entre en conjugaison avec les électrons benzénique.

----- REPARTITION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES ORGANIQUES -----



Le classement des différentes amines est :

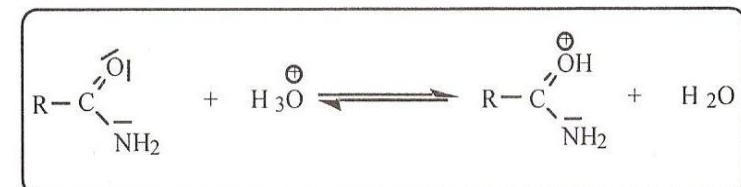


----- Exercice n° 7 -----

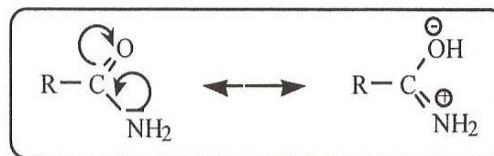
En se basant sur les effets électroniques, montrer que les amines (RNH_2) sont plus basiques que les amides (RCONH_2). Sachant que l'oxygène est le site de protonation des amides, écrire les équilibres acido-basiques correspondant aux amides et aux amines.

----- Corrigé n° 7 -----

La basicité des amides et des amines est directement liée à la densité électronique de l'atome d'azote. L'équilibre acido-basique d'une amide s'écrit :

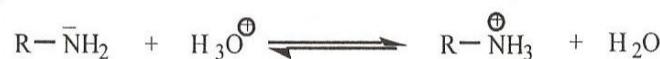


La protonation des amides sur l'oxygène montre bien l'importance de la forme limite correspondant à la participation du doublet électronique libre de l'azote dans la conjugaison :



Dans la dernière forme limite l'atome d'azote conjugue son doublet libre et porte une charge positive ce qui implique la perte de tout caractère basique du composé.

Dans le cas des amines l'équilibre acido-basique s'écrit :



On observe bien dans le cas des amines aliphatiques que toute possibilité de mésométrie est impossible, le doublet électronique libre reste en permanence sur l'atome d'azote.

En conclusion, la possibilité de délocalisation du doublet électronique libre de l'atome d'azote dans les amides les rend moins basiques que les amines.

----- Exercice n° 8 -----

Justifier au moyen des formes limites la basicité de l'aniline par rapport aux amines aliphatique de type RNH_2 et R_2NH (R est un groupement alkyle).

Les constantes de basicité de deux amines ($\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R} = (\text{CH}_3)_2$) et l'aniline sont :

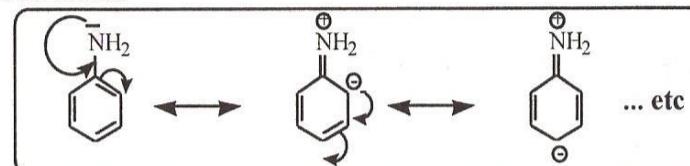
$$*\text{CH}_3\text{NH}_2 \quad K_b = 4,38 \cdot 10^{-4};$$

$$*(\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad K_b = 5,12 \cdot 10^{-4};$$

$$*\text{Aniline} \quad K_b = 3,83 \cdot 10^{-10}.$$

----- Corrigé n° 8 -----

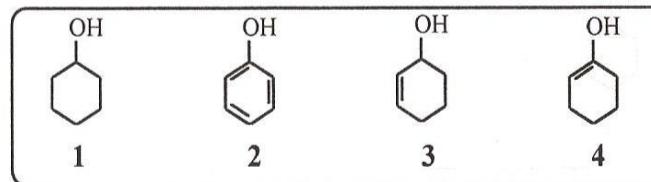
La basicité d'une amine est directement liée à la densité électronique au niveau de l'atome d'azote. Cette densité électronique peut être augmentée ou diminuée par les substituants directement liés à l'atome d'azote. Ainsi, dans le cas de l'aniline, on peut envisager plusieurs formes limites parmi lesquelles le doublet électronique libre de l'azote participe à la résonance en laissant apparaître une charge positive sur l'azote.



C'est cette participation de doublet électronique de l'azote à la résonance qui laisse l'aniline moins basique que les amines aliphatique du type RNH_2 et R_2NH où ce même doublet reste disponible sur l'azote.

----- Exercice n° 9 -----

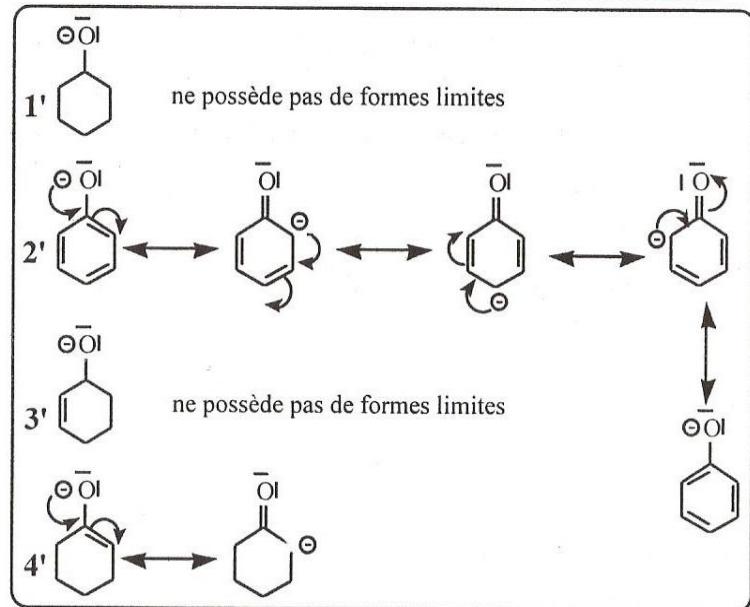
Comparer l'acidité des alcools ci-dessous. Les classer par ordre de force décroissante.



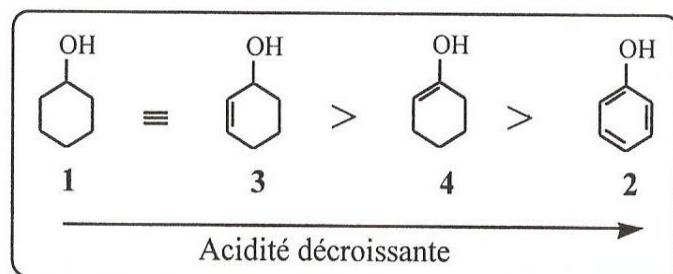
----- Corrigé n° 9 -----

Les quatre composés sont des alcools cycliques à six chaînons et ne diffèrent que par leur structure électronique.

Nous comparons la force des bases conjuguées 1'-4' des composés 1-4. En effet, à une base forte correspond un acide conjugué faible et inversement. En plus la stabilité d'une molécule est liée au nombre de ces formes limites : une molécule est d'autant plus stable qu'elle possède plus de formes limites.

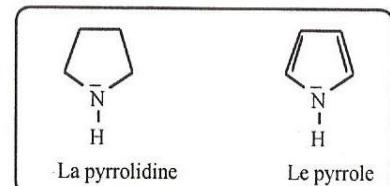


La base 2' possède le plus grand nombre de forme limite donc c'est la base la plus faible des quatre puis vient 4', 1' et 3' (ces deux dernières ont une basicité comparable). D'où le classement des acides conjugués de ces bases :



----- Exercice n° 10 -----

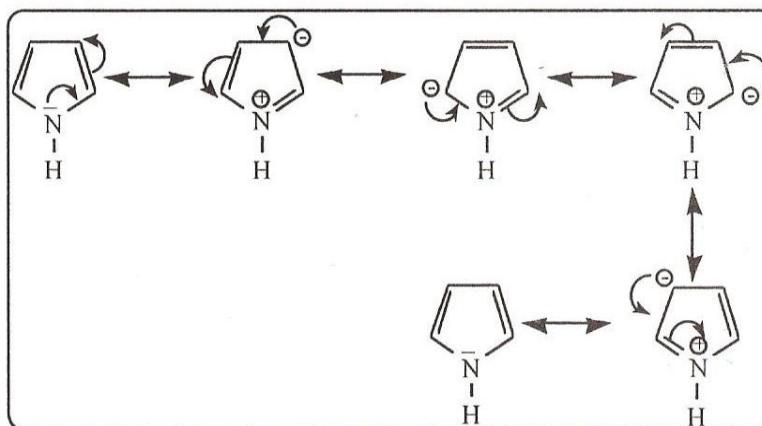
Soient les deux molécules ci-dessous :



- Donner les différentes formes limites de la molécule du pyrrole.
- Expliquer pourquoi, contrairement à la pyrrolidine, le pyrrole ne possède pas de propriétés basiques.

----- Corrigé n° 10 -----

- Les formes limites du pyrrole sont :

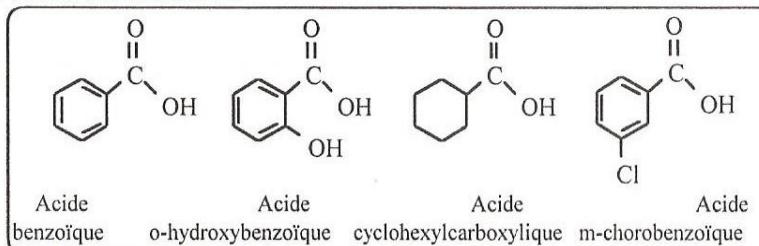


- La molécule du pyrrole est aromatique il existe $(4n + 2)$ électrons π . Le doublet électronique non liant de l'atome d'azote est conjugué avec les électrons π .

Comme le montre les formes limites du pyrrole, en voie bien que l'azote est chargé positivement contrairement à la pyrrolidine où le doublet électronique libre reste permanent sur l'azote d'où l'absence des propriétés basiques dans le pyrrole.

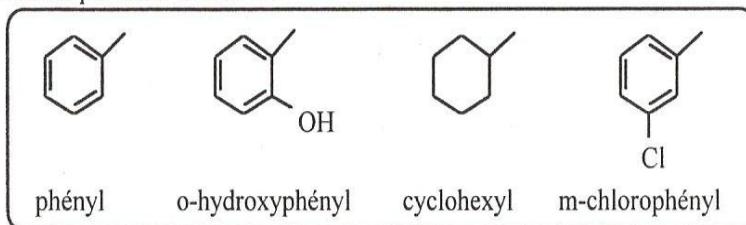
----- Exercice n° 11 -----

Comparer l'acidité des acides carboxyliques ci-dessous et les classer par ordre de force décroissante :

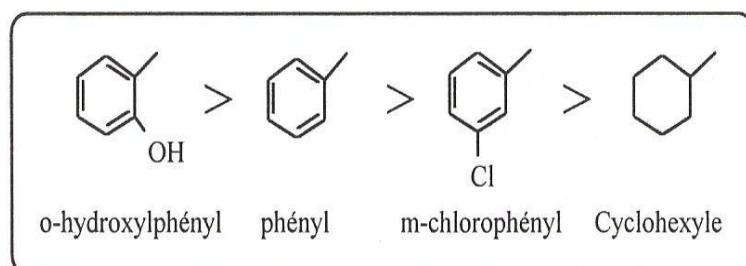


1^{ère} méthode:

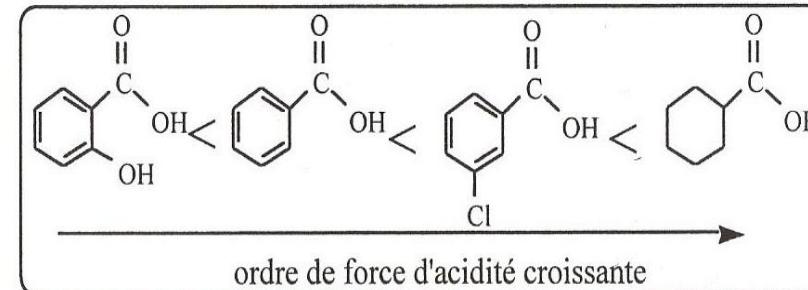
Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement un proton c'est-à-dire si la fonction acide est lié à un groupement attracteur d'électron qui accentue la polarisation de la liaison O-H. Ainsi, pour comparer l'acidité de nos quatre acides carboxyliques, il suffit de comparer la tendance des groupements ci-dessous à céder les électrons par effet +M ou +I.



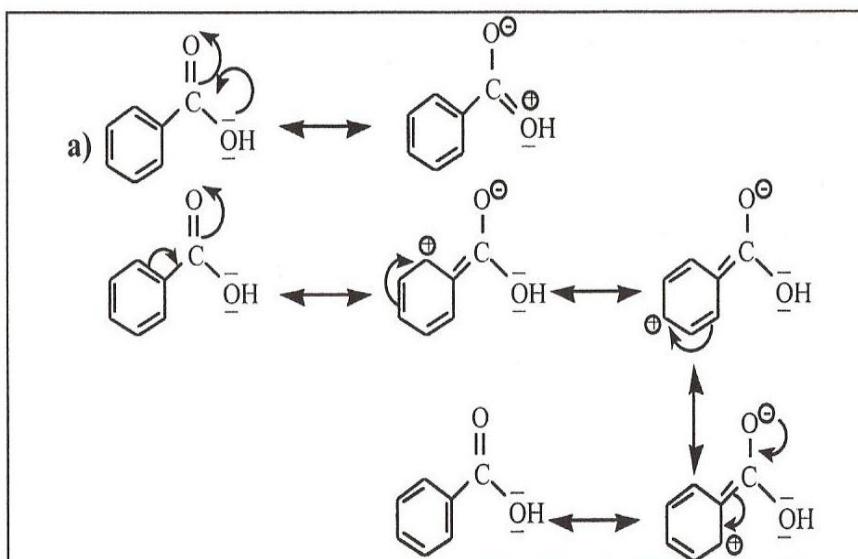
Le groupement hydroxyle est donneur d'électron par effet +M donc le cycle benzénique sera enrichi en électron par ce groupement. Au contraire, le chlore malgré son effet +M désactive le cycle benzénique par son effet -I non négligeable. Le cyclohexyle ne peut exercer qu'un effet +I d'où le classement des quatre radicaux :



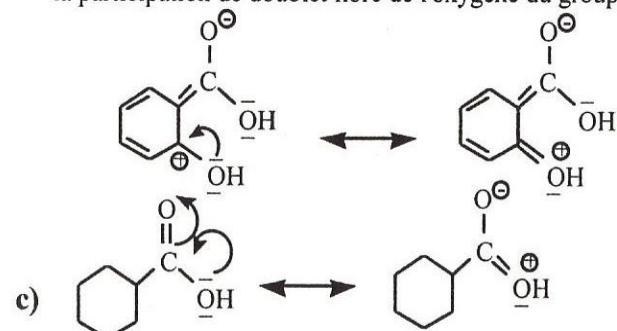
D'où le classement des différents acides par ordre de force d'acidité croissante :

2^{ème} méthode:

On sait qu'un acide fort est moins stable qu'un acide faible. Ainsi, la comparaison de la stabilité des différents acides, en se basant sur leur nombre de formes limites, nous permet de les classer par ordre de force croissante. Un acide sera d'autant plus fort qu'il possèdera moins de formes limites. Les formes limites possibles des différents acides sont données ci-dessous :



- b) L'acide o-hydroxybenzoïque possède les mêmes formes limites que l'acide benzoïque en plus de la forme limite correspondant à la participation de doublet libre de l'oxygène du groupe hydroxyle.



- d) L'acide m-chlorobenzoïque possède le même nombre de formes limites que l'acide o-hydroxybenzoïque : on observe également la participation du doublet libre du chlore dans la délocalisation électronique. Cependant la forme limite correspondant à cette participation est moins probable puisque une charge "+" apparaît sur le chlore dont l'électronégativité est importante.

En conclusion, L'acide cyclohexylcarboxylique ne possède que deux formes limites donc c'est le moins stable c'est-à-dire le plus fort puis vient l'acide m-chlorobenzoïque puis l'acide benzoïque et finalement l'acide o-hydroxybenzoïque.

CHAPITRE V

CARACTERISTIQUES DE LA REACTION ORGANIQUE : SUBSTITUTION, ADDITION ET ELIMINATION

CARACTERISTIQUES DE LA REACTION ORGANIQUE :

SUBSTITUTION, ADDITION ET ELIMINATION

Décrire un mécanisme réactionnel, c'est donner une description détaillée de la séquence d'étapes élémentaires intervenant dans une réaction chimique en partant des réactifs jusqu'aux produits.

Lors d'une réaction chimique, il y a rupture d'un certain nombre de liaisons et formation de liaisons nouvelles. Cette rupture peut donner :

- soit des entités neutres :



Il s'agit d'une réaction radicalaire, elle résulte d'une transformation homolytique.

- soit des entités chargées :



C'est une réaction ionique, elle résulte d'une transformation hétérolytique.

Selon le bilan réactionnel global et en se rapportant à l'état initial et à l'état final, on distingue trois grands types de réactions :

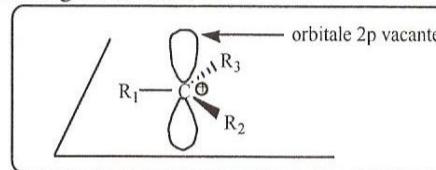
- * les réactions de substitution;
- * les réactions d'addition;
- * les réactions d'élimination.

Ces réactions donnent généralement naissance à des intermédiaires réactionnels. Ces derniers sont des entités chargées ou neutres résultants de la rupture homolytique ou hétérolytique d'une liaison. Dans ses réactions les principaux intermédiaires réactionnels sont des carbocations, des carbanions, des radicaux libres ou des carbènes.

Les intermédiaires réactionnels

a- Les carbocations

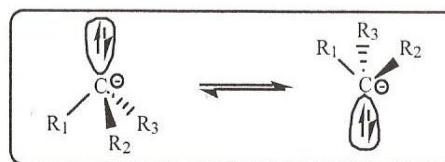
Un carbocation est un cation dont la charge positive est située sur un atome de carbone. Il a une structure trigonale plane résultant d'une hybridation sp^2 du carbone portant la charge positive. L'orbitale 2p vacante est perpendiculaire au plan contenant les trois liaisons σ formées avec les atomes voisins. Les trois liaisons forment entre elles des angles de 120° .



Un carbocation sera d'autant plus stable qu'il est lié à des substituants électrodonneurs par effets inductif ou/et mésomère. Cette stabilité augmente avec le nombre de ces substituants. Ainsi, un carbocation tertiaire est plus stable qu'un secondaire celui-ci étant plus stable qu'un carbocation primaire.

b- Les carbanions

Un carbanion est un anion dont la charge négative est située sur un atome de carbone. Il a une structure tétrahédrique conduisant à une géométrie pyramidale à base triangulaire. Il est lié aux trois substituants par des liaisons de covalence et possède un doublet électronique libre. Le carbone chargé négativement est hybridé sp^3 et la géométrie pyramidale résulte de la présence du doublet électronique non liant. Les carbanion sont doté d'une inversion appelé effet parapluie analogue à celui observé dans le cas des amines.

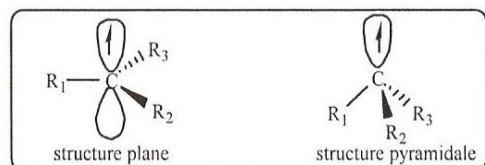


Contrairement aux carbocations, les carbanions sont stabilisés par les effets inductif et mésomère électroattracteurs. Ainsi, un carbanion primaire est plus stable qu'un secondaire qui est plus stable qu'un tertiaire.

c- Les radicaux libres

Ce sont des entités neutres présentant une déficience électronique. Le carbone d'un radical libre est entouré de sept électrons. Deux structures ont été avancées pour un radical libre :

- une géométrie plane : hybridation sp^2 , avec l'électron célibataire dans l'orbital $2p$ non hybridée;
- une géométrie pyramidale résultant d'une hybridation sp^3 .

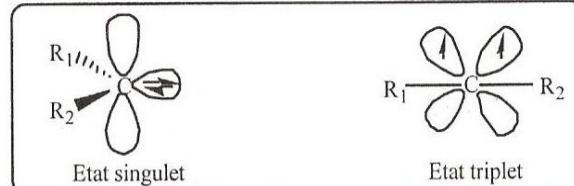


Les radicaux libres comme les carbocations sont stabilisés par les substituants qui peuvent compenser leurs déficience électronique par les effets inductif +I et mésomère +M.

d- Les carbènes

Les carbènes sont des entités neutres et bivalentes. Ce sont des réactifs électrophiles. Le carbone d'un carbène est entouré de six électrons. Il existe deux types de structures représentant un carbène : état singulet et état triplet.

- Etat singulet : le carbone central est entouré d'une orbitale p vacante, d'une orbitale s pleine et deux orbitales p liantes. Les deux liaisons σ et le doublet électronique sont coplanaires.
- Etat triplet : le carbone a également deux orbitales p liantes, mais l'orbitale p restante serait hybridé avec l'orbitale s pour donner deux orbitales hybrides sp .



Classement des réactifs en chimique organique

Les réactifs utilisés en chimique organique sont très variés mais on peut les classer en deux types selon leur tendance à céder ou à capter les électrons : réactifs nucléophiles et réactifs électrophiles.

a- Réactifs nucléophiles

Ce sont des entités qui possèdent un doublet d'électron susceptible d'être partagé pour former une liaison. Ils peuvent être chargés négativement (anions) comme OH^- , CH_3O^- , CN^- ou neutre. Dans ce cas, ils possèdent un atome portant des doublets d'électrons libres comme l'oxygène dans H_2O et l'azote dans NH_3 . Ils sont donneurs d'électrons. Ce sont des bases de Lewis.

b- Réactifs électrophiles

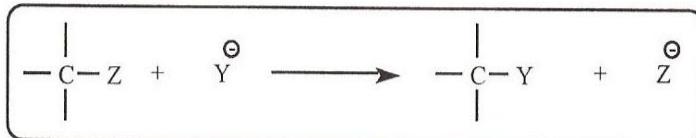
Ce sont des entités qui peuvent accepter un doublet d'électron pour former une liaison. Ils peuvent être chargés positivement (cations) comme H_3O^+ et H_3CCH_2^+ ou neutre mais possèdent alors un atome déficitaire en électrons comme le soufre dans SOCl_2 et l'aluminium dans AlCl_3 . Ils sont accepteurs de doublets électroniques. Ce sont des acides de Lewis.

I) Réactions de substitution.

Dans ces réactions une liaison simple portée par un atome est rompue et remplacée par une autre liaison simple sur le même atome. Elles peuvent être nucléophile, électrophile ou radicalaire.

1- Réactions de substitution nucléophile (SN)

Ces réactions résultent de la substitution (remplacement), dans une molécule, d'une entité nucléophile (atome ou groupe d'atomes riche en électrons) par une autre entité nucléophile moins stable. Le schéma réactionnel est le suivant :

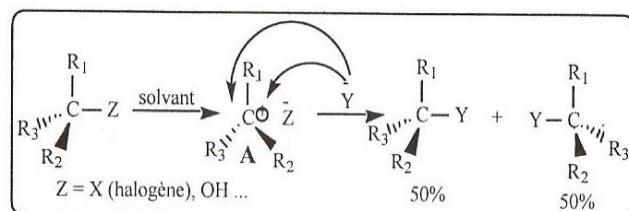


Cette réaction qui peut évoluer selon plusieurs mécanismes a lieu sur un atome déficitaire en électrons (chargé positivement).

a- Mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire (SN₁)

Ce type de mécanisme se fait en deux étapes et implique une seule entité dans l'étape lente de la réaction :

- départ de nucléofuge Z⁻ : étape lente; formation d'un carbocation;
- attaque, du carbocation formé, par l'entité nucléophile Y⁻ : étape rapide.

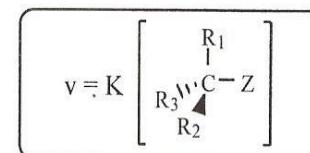


On note que le départ de l'entité nucléofuge (Z⁻) précède l'attaque de l'entité nucléophile (Y⁻).

Le carbocation A, produit au cours de l'étape lente, a une structure plane. L'attaque par Y⁻ se fait donc sur l'une ou de l'autre des deux faces du plan de ce carbocation.

Si R₁, R₂ et R₃ sont différents, la réaction conduit généralement à un mélange racémique.

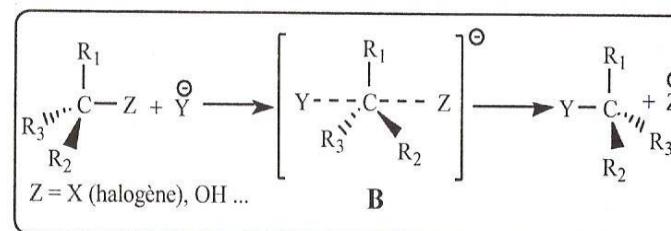
La vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport au substrat. Elle est indépendante de la concentration du nucléophile Y⁻.



Ce type de mécanisme est favorisé, si le carbocation formé au cours de l'étape lente est stable. Il en résulte que les halogénures d'alkyles tertiaires, les alcools tertiaires ou les halogénures stabilisés par effet mésomère évoluent selon un mécanisme SN₁. Il est également favorisé par les solvants polaires et la conjugaison.

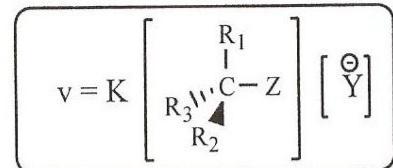
b- Mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (SN₂)

C'est un mécanisme en une seule étape. L'approche de l'entité nucléophile Y⁻ du substrat provoque le départ de l'entité nucléofuge Z⁻. Cette approche se fait du côté opposé à la liaison C-Z. Il en résulte que ce mécanisme conduit à un seul produit contrairement au mécanisme SN₁. Si le substrat est un carbone asymétrique, on assiste à une inversion de configuration appelée inversion de **Walden**.



La réaction passe par l'état de transition B, pentacoordonné, dans lequel la liaison C-Y est partiellement formée, pendant que la liaison C-Z est partiellement rompue.

D'un point de vue cinétique, la réaction est bimoléculaire, c'est-à-dire qu'elle implique le substrat et le nucléophile dans l'état de transition. La vitesse dépend de la concentration du substrat et de l'entité nucléophile.



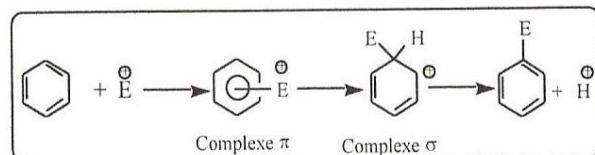
Ce type de mécanisme est d'autant plus favorisé que le carbone lié à l'atome substitué est primaire, sa vitesse diminue lorsque on passe des carbones primaires aux carbones tertiaires c'est-à-dire lorsque l'encombrement stérique au voisinage de l'atome substitué est grand.

2- Substitution électrophile (SE)

Lors d'une réaction de substitution électrophile il y a substitution (remplacement) dans une molécule d'une entité électrophile (atome ou groupement d'atomes pauvre en électrons) par une autre entité électrophile.

Ce mécanisme existe en série aliphatique et en série aromatique. Il comporte des réactions telles l'halogénéation, la sulfonation, la nitration ... etc

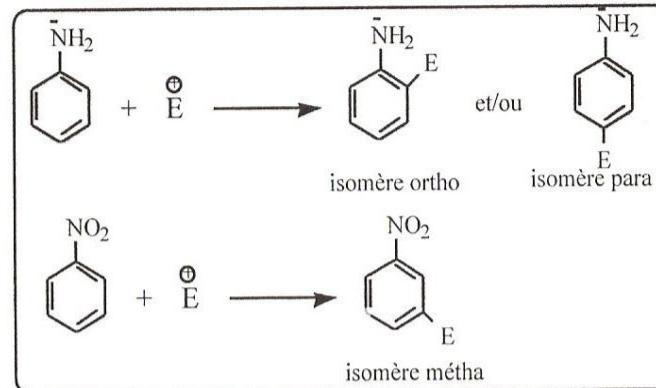
En série aromatique, au cours de ces réactions, qui se déroulent en plusieurs étapes, le noyau aromatique (cycle à forte densité électronique) attaque une entité électrophile E^+ . Cette attaque conduit à un complexe appelé complexe π . Le complexe π évolue vers un complexe σ qui a perdu son caractère aromatique. Ce dernier à son tour, retrouve sa stabilité aromatique, par élimination d'un proton.



Benzène monosubstitué

La nature des effets électroniques induits par l'atome ou le groupement d'atome déjà fixé sur le noyau benzénique oriente la régiosélectivité de l'attaque d'un réactif électrophile. Ainsi, lorsque l'effet électronique global (effets inductif et mésomère), exercé par le substituant, est électrodonneur, le noyau est activé et la

réaction se fait plus facilement sur le(s) carbone(s) ortho et/ou para. Au contraire, quand l'effet électronique global du substituant est électroattracteur, le noyau est désactivé et la réaction est difficile, mais peut se faire sur la position méta.

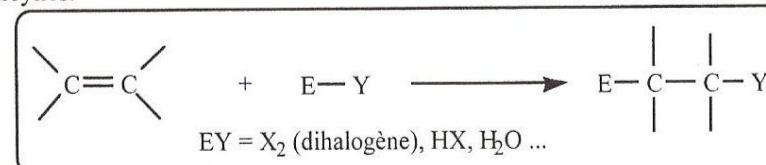


II) Réactions d'addition

Dans ces réactions, un réactif nucléophile, électrophile ou radicalaire, s'additionne à un système insaturé. Cela conduit à la rupture d'une (ou plusieurs) liaison π pour former une (ou deux) liaison σ sur chaque atome de la liaison multiple initiale.

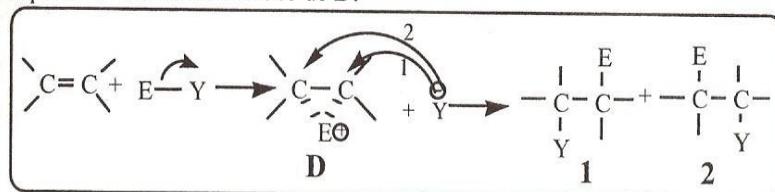
a- Réactions d'addition électrophile

Dans ce cas le réactif est électrophile (pauvre en électron). Il s'agit en général d'addition à des systèmes insaturés riches en électrons tels les alcènes ou les alcynes.



Le réactif EY qui comporte une partie électrophile E^+ et une partie nucléophile Y^- s'additionne en deux étapes.

Dans la première étape (étape lente), il y a attaque de la partie électrophile du réactif pour former une espèce intermédiaire chargée positivement (carbocation ou complexe **D**). La deuxième étape (rapide) correspond à l'attaque de la partie nucléophile Y^- de l'intermédiaire de **D**.

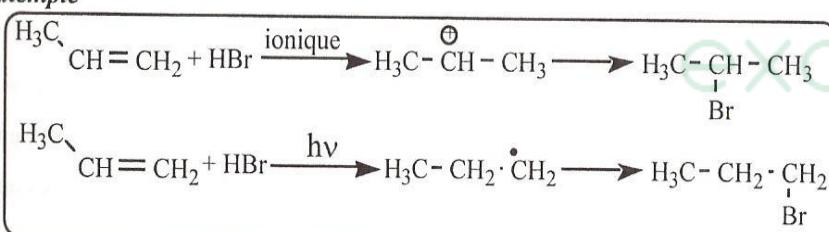


La formation de **D** conduit à une trans addition alors que le passage par le carbocation conduit à une trans et/ou cis addition.

Remarque

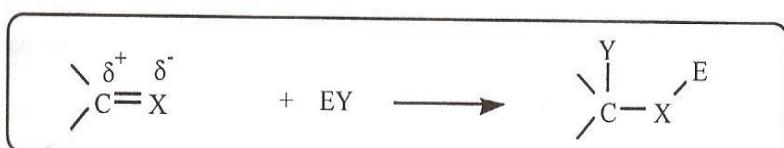
- L'addition d'un groupement électrophile E^+ conduit au carbocation le plus substitué (règle de **Markovnikov**).
- L'addition d'un radical conduit au radical le moins substitué (**effet Karash-Mayo**).

Exemple

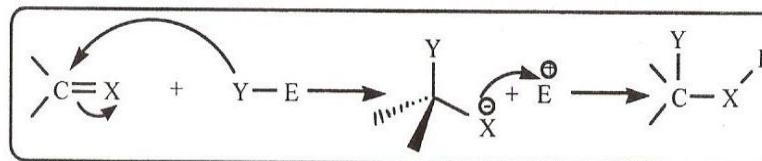


b- Réactions d'addition nucléophile

Le réactif nucléophile s'additionne sur des systèmes insaturés polaires appauvrit en électrons tels les carbonyles, les nitriles, les imines ... etc.



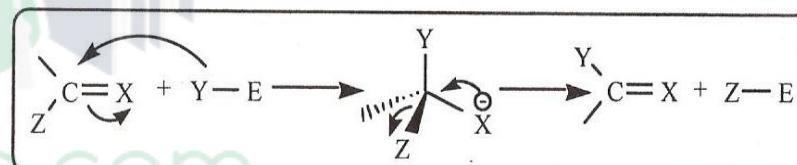
Dans une première étape, la partie nucléophile du réactif s'additionne sur le carbone chargé positivement pour conduire à un intermédiaire tétrahédrique chargé négativement.



Dans la seconde étape, rapide, il y a addition de la partie électrophile du réactif.

Remarque

Si le substrat possède une liaison σ polarisé portant un groupement nucléofuge, l'intermédiaire peut conduire à une réaction de substitution nucléophile. C'est le cas par exemple de la réaction de saponification ou d'estérification.



III) Réactions d'élimination

Ce sont des réactions inverses des réactions d'addition. Les plus fréquentes conduisent à la formation d'une double liaison par rupture de deux liaisons simples portées par deux atomes adjacents.

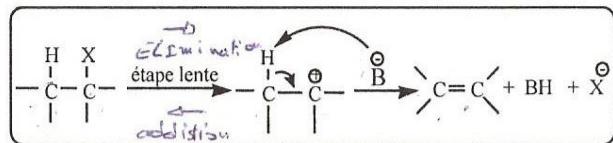
Comme les réactions de substitution nucléophile, les réactions d'élimination peuvent se faire en une ou en deux étapes.

1- Elimination monomoléculaire (E_1)

C'est un processus en deux étapes :

- détachement de l'entité nucléofuge du substrat : étape lente;

- arrachement d'un proton situé sur le carbone en α du carbocation, par une base B^- , permettant ainsi la formation d'une double liaison : étape rapide.

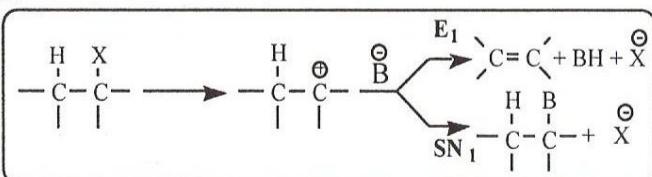


C'est une réaction unimoléculaire. La vitesse est proportionnelle à la concentration du substrat, et indépendante de la concentration de la base B^- .

$$v = K \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{B}^- \end{array} \right]$$

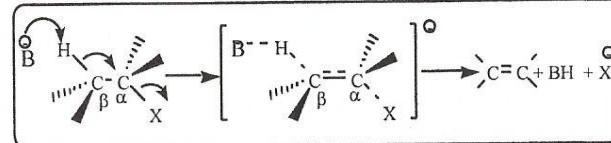
Ce mécanisme n'est possible que si le carbocation formé est suffisamment stabilisé soit par la présence des substituants alkyles sur le même carbone, soit par la présence de doubles liaisons susceptibles de se conjuguer avec lui.

Lors de l'étape rapide, une réaction de substitution nucléophile peut entrer en compétition avec la réaction d'élimination. Cette compétition dépend de la nucléophilie de la base qui oriente préférentiellement vers l'élimination ou la substitution. Ainsi, les bases fortes peu nucléophiles comme OH^- et RO^- favorisent l'élimination.

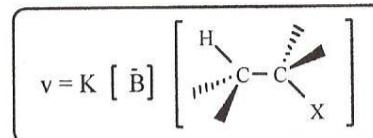


2- Elimination bimoléculaire (E2)

C'est un processus en une seule étape. La rupture des deux liaisons C-H et C-X est synchrone. Le mécanisme E2 passe par un état de transition où la liaison entre la base et l'hydrogène (B-H) n'est pas totalement formée, et la liaison C-X n'est pas totalement rompue.



E_2 est une réaction bimoléculaire. Elle ne peut se faire que si la base B^- est suffisamment forte pour arracher le proton.



L'élimination E_2 est d'autant plus rapide lorsque la base est forte.

Le mécanisme E_2 peut entrer en compétition avec la substitution SN_2 . Ainsi, les substrats qui donnent des éliminations E_2 sont aussi ceux qui peuvent subir des substitutions SN_2 .

Orientation et stéréochimie de l'élimination

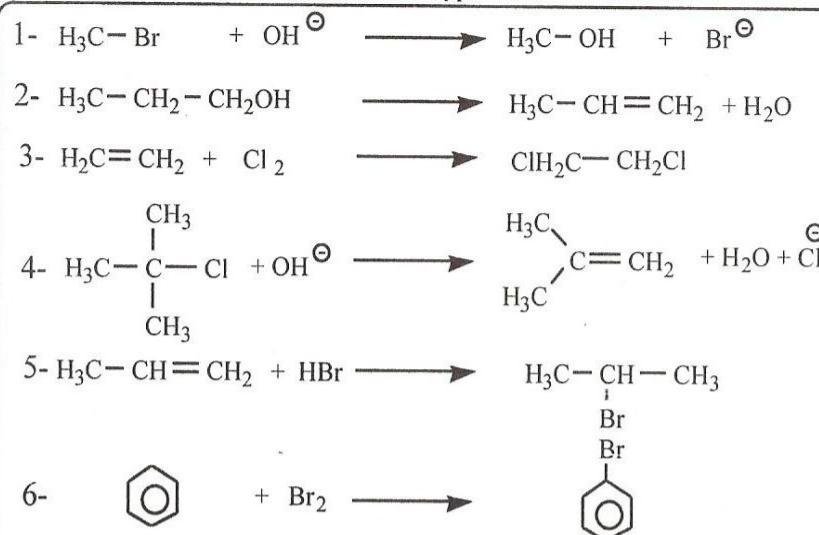
Dans la pluspart des cas, les réactions d'élimination conduisent à un mélange d'éthyléniques isomères. Ces derniers diffèrent par la position de la double liaison sur leur chaîne carbonée et par leur stéréochimie Z-E. Ils sont formés dans des proportions différentes.

Les oléfines les plus substituées sont les plus stables. Lorsque la réaction donne l'oléfine la plus substituée, on a une élimination selon **Saytzeff**. Dans le cas contraire c'est-à-dire quand on obtient l'oléfine la moins substituée, on a une élimination selon **Hoffman**.

De point de vu stéréochimique, les éliminations E_1 sont peu stéréospécifiques, on obtient un mélange d'isomères Z-E dès qu'il est possible. Au contraire, les éliminations E_2 sont généralement très stéréospécifiques : les deux liaisons rompues doivent être trans et antipériplanaires.

Exercice n° 1

Indiquer pour les réactions ci-dessous leur type et leur mécanisme :

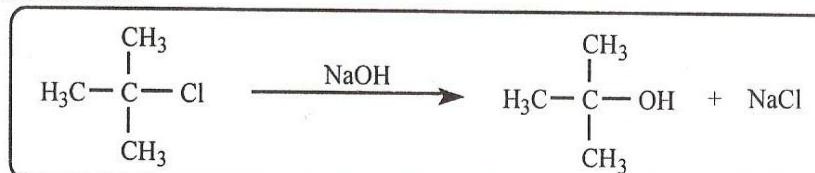


Corrigé n° 1

- 1- Réaction de substitution nucléophile.
- 2- Réaction d'élimination.
- 3- Réaction d'addition électrophile.
- 4- Réaction d'élimination.
- 5- Réaction d'addition électrophile.
- 6- Substitution électrophile sur un noyau aromatique : réaction d'halogénéation (Bromation).

Exercice n° 2

L'action de l'hydroxyde de sodium sur le 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction unimoléculaire.



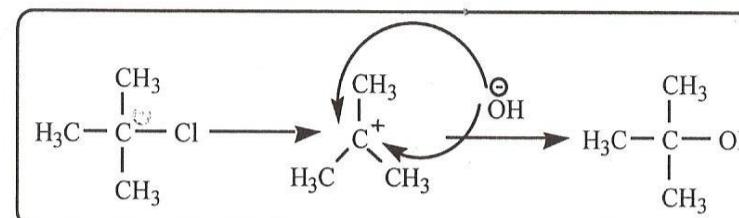
a- A quel type de mécanisme appartient cette réaction?

b- Donner son mécanisme réactionnel.

Corrigé n° 2

a- Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile. La réaction est du premier ordre donc c'est une substitution nucléophile monomoléculaire (SN1).

b- Mécanisme de la réaction :



Exercice n° 3

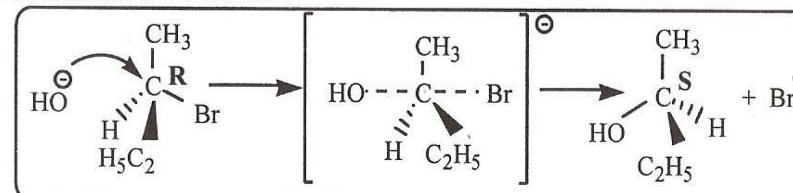
Le traitement du (R) 2-bromobutane par l'hydroxyde de potassium conduit au butan-2-ol de configuration S.

- a- Peut-on déterminer sans ambiguïté la nature et le mécanisme de cette réaction?
- b- Quels sont les produits secondaires qui peuvent être formés au cours de cette réaction? Expliciter le mécanisme de leur formation.

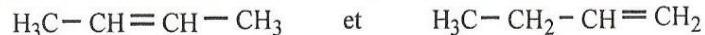
Corrigé n° 3

a- Pour passer du 2-bromobutane au butan-2-ol, il suffit de remplacer le brome Br⁻ par le groupement hydroxyle OH⁻ donc il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile. Lors de la réaction, on note une inversion de la configuration absolue du carbone asymétrique du composé de départ donc c'est une substitution nucléophile bimoléculaire (SN2).

Le mécanisme de la réaction :

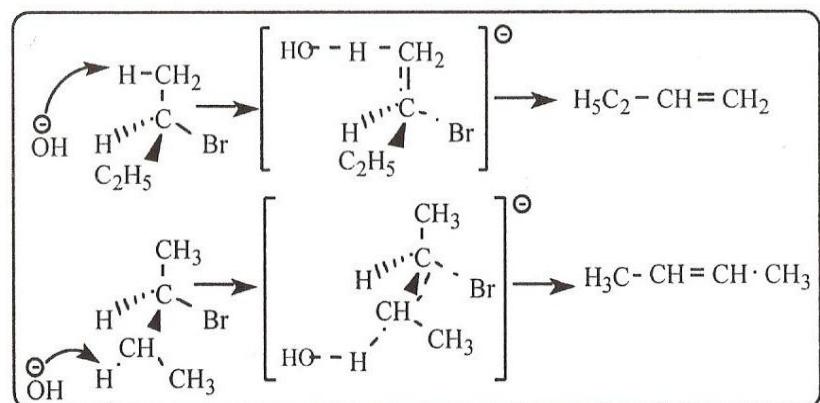


b- Les produits secondaires qui peuvent être formés au cours de la réaction sont :



Ces deux composés sont produits par une réaction d'élimination bimoléculaire (E2). Les substrats qui peuvent donner une $\text{S}_{\text{N}}2$ sont aussi ceux qui peuvent donner une E2.

Le mécanisme de formation des deux composés :



Exercice n° 4

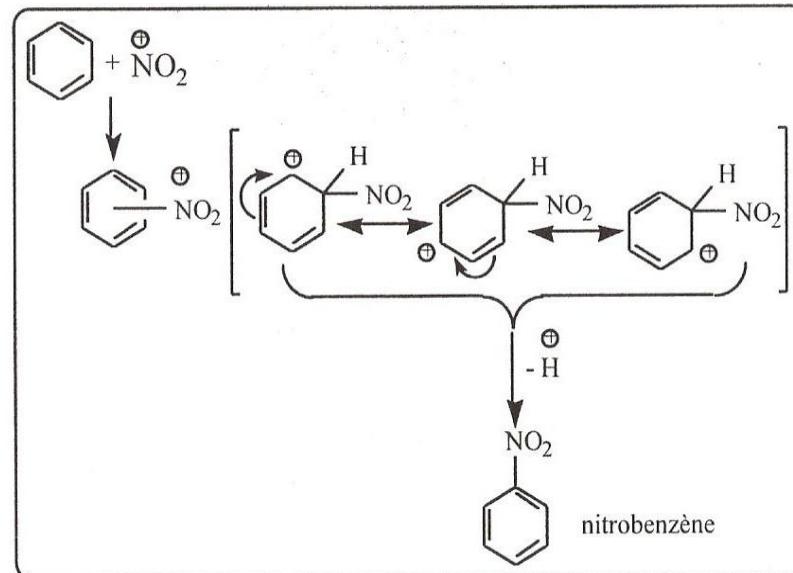
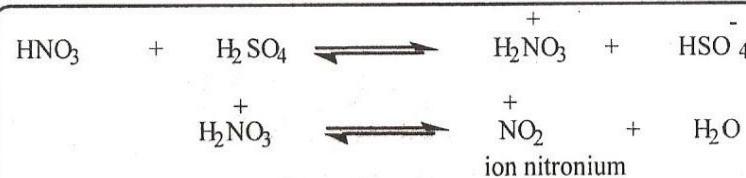
a- Détails le mécanisme de la réaction de mononitration du benzène (réaction entre le benzène et l'acide nitrique HNO_3) : le réactif est l'ion nitronium NO_2^+ .

b- Expliquer pourquoi il n'est pas possible de préparer le méthabromonochlorobenzène par chloration puis bromation du benzène ou inversement.

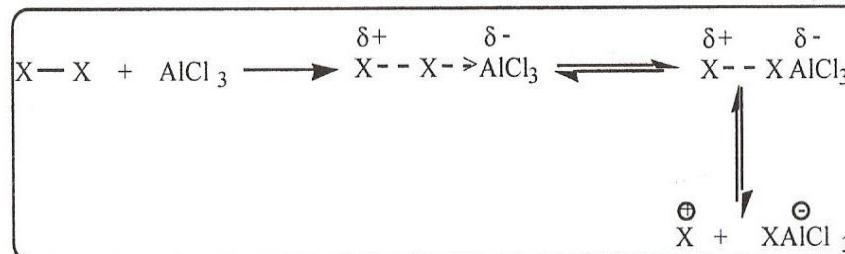
c- Proposer une méthode de préparation de m-chloroacétylbenzène à partir du benzène

Corrigé n° 4

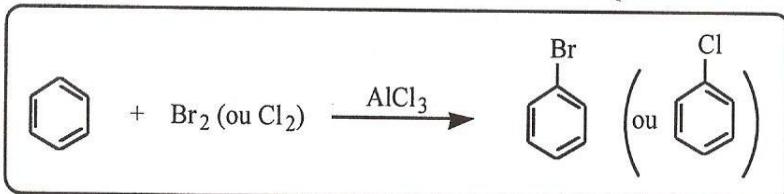
a- La nitration du benzène est réalisée par l'ion nitronium. Ce dernier est généré par action de l'acide sulfurique sur l'acide nitrique.



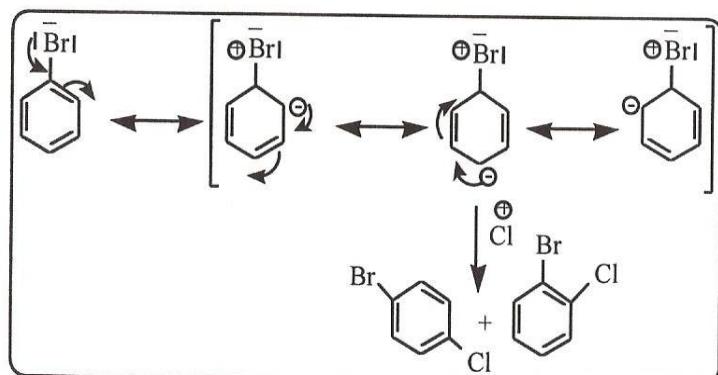
b- La bromation (ou la chloration) du benzène est réalisée par l'ion bromonium (ou l'ion chloronium). L'ion se forme lorsqu'une molécule d'halogène est mis en présence d'un acide de Lewis :



Cette bromation (ou chloration) conduit au bromo (ou chloro) benzène :

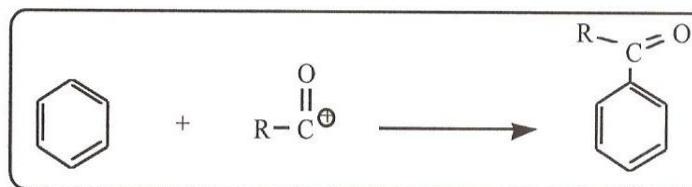
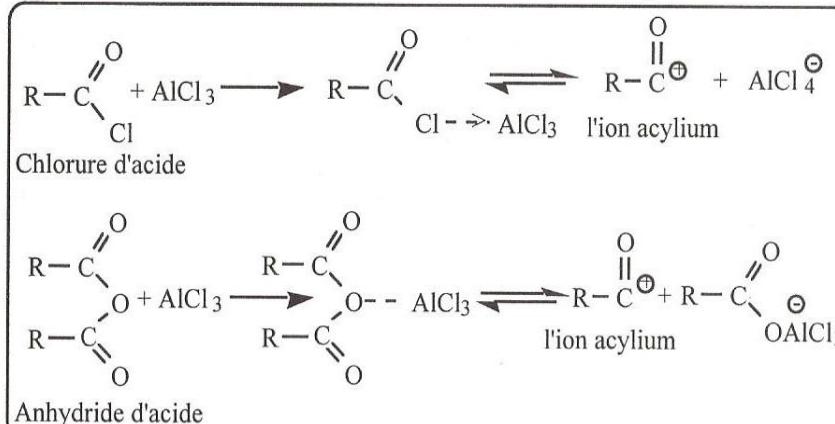


L'orientation de la seconde substitution peut s'expliquer en faisant appel aux effets électroniques exercés par le substituant déjà en place sur le benzène. Le brome (ou le chlore) provoque un effet inductif -I et un effet mésomère électrodonneur +M. Ce dernier l'emporte sur l'effet inductif, d'où l'orientation de la substitution électrophile de Cl^+ (ou Br^+) en ortho et para avec prédominance en para pour des raisons d'encombrement stérique.



c- Le m-chloroacétylbenzène peut être préparé à partir du benzène par réaction d'acylation suivie d'une réaction d'halogénéation (chloration) .

L'acylation du benzène est réalisée par l'ion acylium. Ce dernier est préparé par traitement d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide par un acide de Lewis :



Exercice n° 5

On se fixe le but de synthétiser le parachloronitrobenzène à partir du benzène :

- Quelles sont les réactions de substitution misent en jeu.
- Dans quel ordre doit-on faire les substitutions?
- Indiquer pour chacune de ces réactions les réactifs et les réactions de formation des entités électrophiles impliquées.

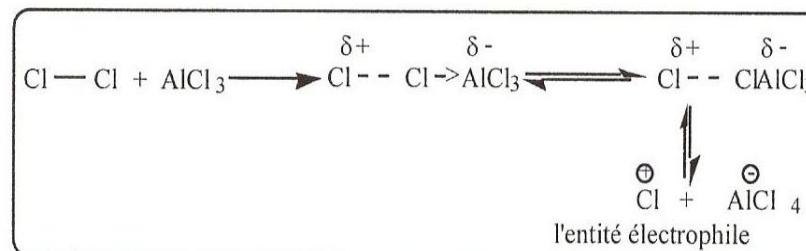
Corrigé n° 5

- Les réactions à effectuer sur le benzène lors de la synthèse de p-chloronitrobenzène sont l'halogénéation (chloration) et la nitration.
- Les substitutions doivent être faites dans l'ordre chloration, puis nitration. En effet, lorsque la chloration est la première, le chlore orientera la seconde substitution en ortho et para avec prédominance en para. Dans le cas contraire le groupement nitro

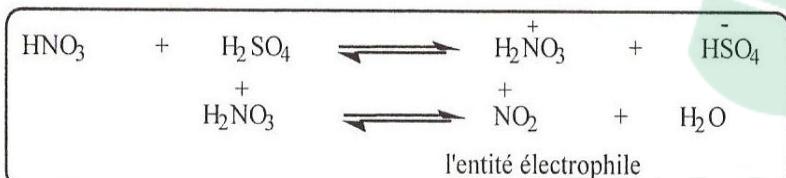
est désactivant et orientera la substitution en méta et on obtiendra le produit non désiré.

c- Les réactifs utilisés et formation des entités électrophiles :

* pour la chloration : Le chlore et un acide de lewis (formation de l'ion chloronium).



* pour la nitration : L'acide nitrique et l'acide sulfurique (formation de l'ion nitronium).



Exercice n° 6

On additionne une mole de brome à une mole du 3-méthylhex-3-ène de configuration E.

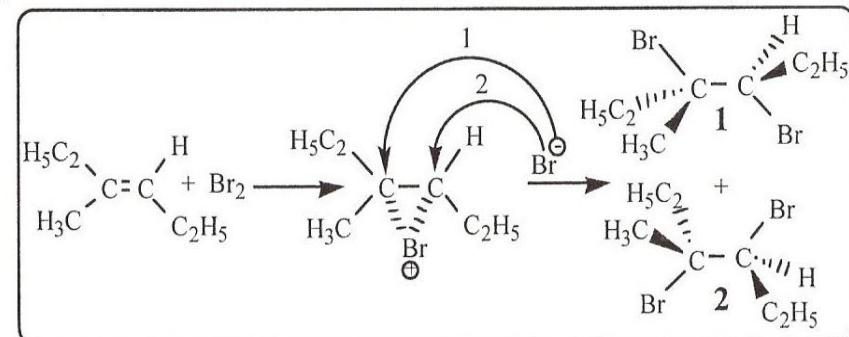
a- Quel est le produit obtenu? Expliciter le mécanisme de la réaction.

b- Décrire la stéréochimie du produit obtenu c'est-à-dire préciser s'il s'agit d'un stéréoisomère érythro ou thréo sachant que l'intermédiaire de la réaction est un ion poncté.

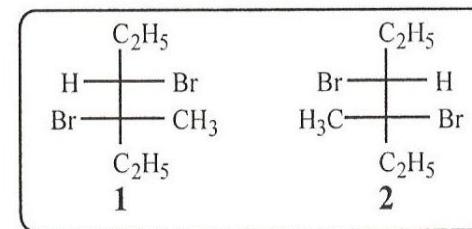
Le même composé traité par l'acide bromhydrique dans les conditions ioniques conduit à un dérivé bromé. Donner sa formule.

Corrigé n° 6

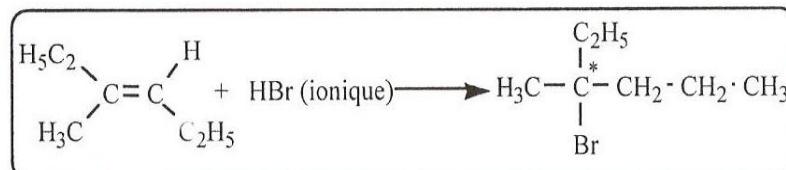
a-



b- Les représentations de Fischer des composés 1 et 2 montrent bien qu'elle s'agit d'isomères érythro. 1 et 2 sont deux énantiomères.

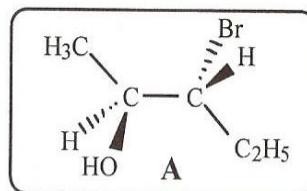


L'addition de l'acide bromhydrique au 3-méthylhex-3-ène conduit au dérivé bromé tertiaire sous forme racémique : on obtient un mélange de deux énantiomères (50% / 50%) par passage par un carbocation.



Exercice n° 7

Soit le composé A ci-dessous :

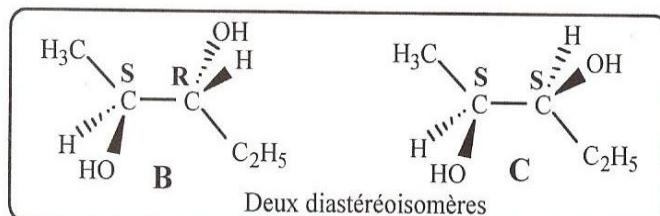


- a) Donner le nom systématique de A ainsi que la configuration absolue des carbones asymétriques.
- b) On fait réagir sur A une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. On obtient un mélange de deux diastéréoisomères (produits acycliques). Quels sont les produits obtenus? indiquer le mécanisme mis en jeu et préciser la nature de l'intermédiaire réactionnel?

Corrigé n° 7

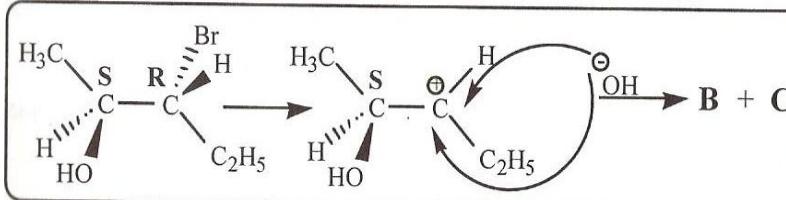
a- (2S, 3R) 3-bromopentan-2-ol.

b- Les deux produits résultent d'une substitution nucléophile :



L'halogénure est secondaire, on peut prévoir que le mécanisme est soit SN₁ soit SN₂, soit un mélange des deux.

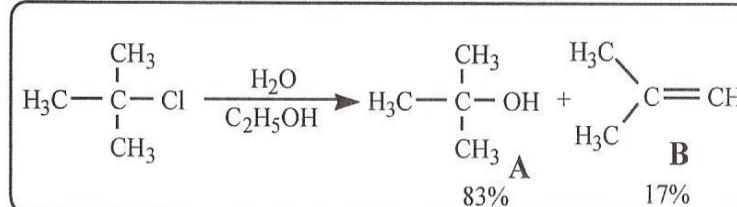
Si on a un mécanisme SN₁ l'intermédiaire réactionnel est un carbocation :



Le carbone asymétrique 2 reste de configuration S le long de la réaction.

Exercice n° 8

L'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane conduit à un mélange de deux produits A et B :



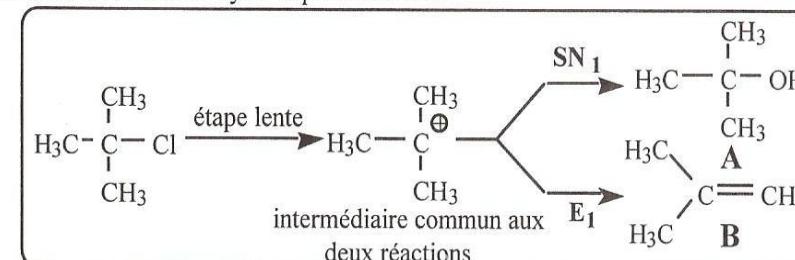
Sachant que l'ordre de la réaction est égal à 1, décrire le mécanisme de chacune des réactions conduisant à A et B.

Corrigé n° 8

Le mélange H₂O/C₂H₅OH est un solvant polaire. Ce dernier favorise l'apparition des charges par solvatation.

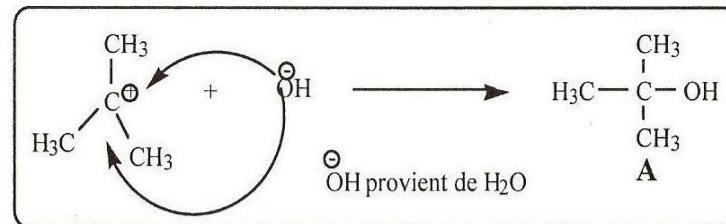
- Le produit A est issu d'une réaction de substitution nucléophile. L'ordre de la réaction est 1 donc c'est une SN₁.
- B résulte d'une réaction d'élimination, c'est une E₁ puisque l'ordre de la réaction est égal à un.

Les deux réactions SN₁ et E₁ passent par un même intermédiaire réactionnel qui est un carbocation. Ce dernier est stabilisé par les effets inductifs donneurs des trois méthyles et par le solvant.

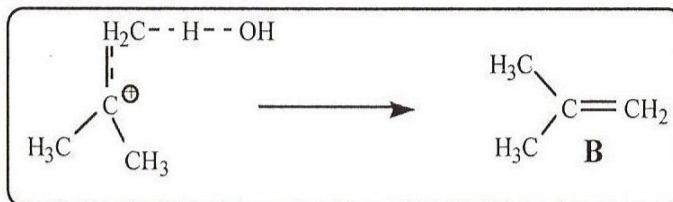


Mécanismes :

* mécanisme SN₁ :



* mécanisme E₁ :



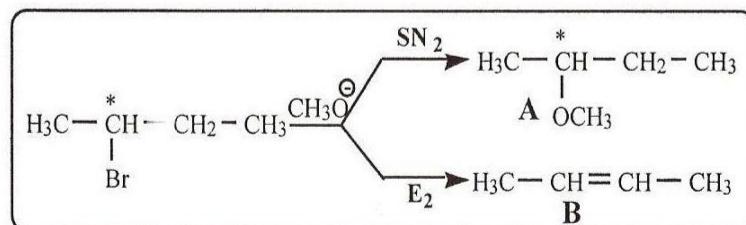
Exercice n° 9

Traité par l'ion méthylate (CH₃O⁻) le 2-bromobutane donne un mélange de deux produits A et B, chimiquement différents.

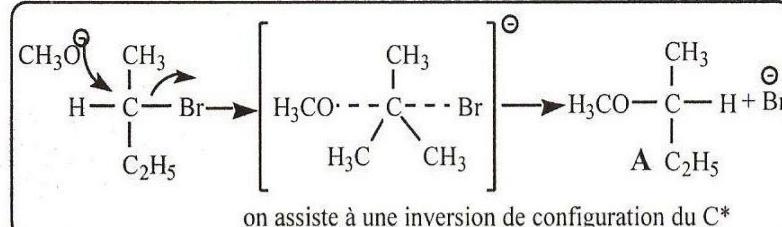
- Indiquer la nature des produits A et B.
- Décrire le mécanisme et la stéréochimie des deux réactions conduisant à A et B, en supposant qu'elles sont bimoléculaires.
- Si le composé bromé de départ est optiquement actif, est-ce que le mélange A et B présentera une activité optique? pourquoi?

Corrigé n° 9

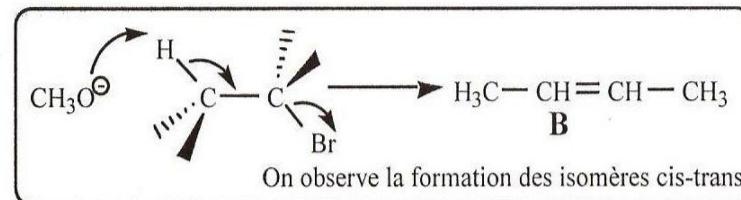
a)



b) * Mécanisme de formation de A :



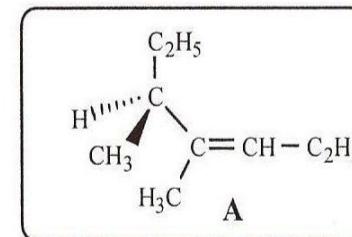
* Mécanisme de formation de B :



- Le mélange de A et B gardera une activité optique due au carbone asymétrique de A (B est optiquement inactif). Mais on observera une inversion du configuration du carbone asymétrique de départ.

Exercice n° 10

Soit le composé A optiquement actif ci-dessous :



- L'action de l'acide bromhydrique (HBr) ionique sur A donne deux produits B et C de même formule brute C₉H₁₉Br et de même formule semi-développée.

Déterminer la structure de B et de C. A quel type d'isoméries appartiennent-ils?

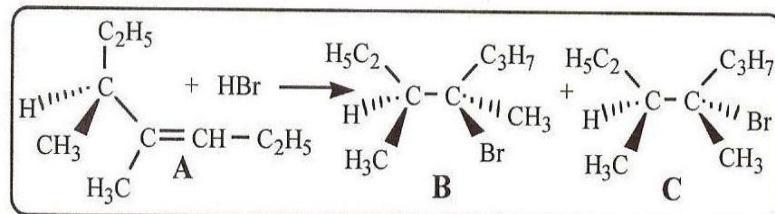
- Traité par une solution d'hydroxyde de sodium B (ou C) donne trois produits D, E et F de même formule brute C₉H₁₈ :

- **D** est identique au composé **A**;
- **E** est le produit majoritaire. Il est optiquement inactif;
- **F** est le produit minoritaire.

* Quel est la structure de **E** et de **F**. Expliquer la formation des trois produits **D**, **E** et **F** à partir de **B** ou **C**.

Corrigé n° 10

a) A est de configuration S



B et **C** sont deux diastéréoisomères.

b) Structure des composés **E** et **F** et mécanisme de formation de **D**, **E** et **F** à partir de **B**:

Le mécanisme de formation des trois produits est E1.

